



Titre: Simulation Monte-Carlo de réseaux alignés de nanostructures
Title: courbées de carbone

Auteur: Julian Falardeau
Author:

Date: 2017

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Falardeau, J. (2017). Simulation Monte-Carlo de réseaux alignés de nanostructures courbées de carbone [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2745/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2745/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Alain Rochefort
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SIMULATION MONTE-CARLO DE RÉSEAUX ALIGNÉS DE NANOSTRUCTURES
COURBÉES DE CARBONE

JULIAN FALARDEAU
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
AOÛT 2017

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

SIMULATION MONTE-CARLO DE RÉSEAUX ALIGNÉS DE NANOSTRUCTURES
COURBÉES DE CARBONE

présenté par : FALARDEAU Julian

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. GERVAIS Thomas, Ph. D., président

M. ROCHEFORT Alain, Doctorat, membre et directeur de recherche

M. MARTINU Ludvik, Ph. D., membre

DÉDICACE

Je ne crains pas les ordinateurs. Je crains leur absence.

I do not fear computers. I fear lack of them.

-Isaac Asimov

REMERCIEMENTS

J'aimerais premièrement remercier Alain Rochefort de m'avoir accueilli dans son groupe de recherche, d'avoir cru en moi et de m'avoir épaulé tout au long de ma maîtrise. Merci pour ta patience et ton soutien. Je te serai à jamais reconnaissant de l'opportunité que tu m'as offerte.

Merci à ma famille pour leur support inconditionnel tout au long de mes nombreuses années d'étude. Linda et Randy, je n'aurais jamais pu arriver où j'en suis sans vos sacrifices et votre appui. Merci d'être là pour moi.

Merci beaucoup à Louis-Philippe Simoneau. Merci pour ton aide et tes conseils que tu as continué de m'offrir bien après ton départ. Merci à Nicolas Duchêne. Ta présence, ta collaboration et toutes ces heures de discussion ont réellement égayé ma dernière année de recherche. Merci aussi à mon collègue Marc-André Dubois. Tu m'as beaucoup appris lors de nos discussions.

Je remercie aussi mes ami.e.s et colocataires Jean-Simon Larochelle, Antoine Proteau et Agathe B. Simon. Merci de votre présence, merci de m'avoir toléré lors de mes moments de grand stress et merci de m'avoir souvent aidé à me changer les idées. Merci à tous mes autres ami.e.s pour leur présence. Merci aux membres de la PHYSUM d'avoir accueilli un intrus et de m'avoir considéré comme l'un des vôtres.

RÉSUMÉ

Les propriétés électriques des nanotubes de carbone font d'eux d'excellents candidats pour améliorer certaines composantes électroniques. Toutefois, leur taille nanométrique rend difficile toute production en masse basée sur leur positionnement précis dans un appareil. Il est plus évident de les utiliser dans des réseaux désordonnés. Les films transparents conducteurs, composantes nécessaires aux écrans tactiles et diodes électroluminescentes organiques, peuvent être produits à base de ces réseaux désordonnés de nanotubes de carbone. Augmenter la conductivité électrique de ces réseaux ainsi que diminuer leur seuil de percolation électrique permettrait de diminuer la quantité de nanotubes nécessaires à leur bon fonctionnement, découlant en une baisse des coûts de production, une augmentation de la transparence et une amélioration de la flexibilité des films transparents conducteurs. L'alignement des réseaux et la géométrie des nanotubes sont reconnus pour avoir un effet sur ces propriétés.

Cette étude explore la possibilité d'améliorer la conductivité électrique et de diminuer le seuil de percolation électrique des réseaux de nanotubes de carbone en modifiant la courbure des nanostructures. Pour ce faire, des objets courbes ont été développés et ajoutés à l'algorithme Réseaux Percolatifs Hybrides - Hybrid Percolation Networks. Ensuite, la conductivité et le seuil de percolation de différents réseaux ont été obtenus en variant le paramètre de courbure des nanostructures et la distribution de probabilité de l'alignement de ceux-ci dans les réseaux.

Nos résultats numériques démontrent que les réseaux de nanotubes de carbone parfaitement droits et moyennement alignés sont ceux ayant la conductivité électrique la plus importante et le seuil de percolation le plus bas. Les réseaux réels sont toutefois rarement constitués de tels nanotubes. Nos résultats démontrent alors qu'un réseau constitué de nanotubes de n'importe quelle courbure, un seuil de percolation minimal est atteint avec un alignement moyen. Pour ce qui est de la conductivité électrique des réseaux, celle-ci est maximisée avec des nanotubes légèrement courbés et avec un alignement moyen à élevé. En effet, plus un réseau contient de nanotubes, plus l'alignement doit augmenter pour atteindre la conductivité maximale.

Les résultats de nos simulations donnent donc une piste à suivre aux expérimentateurs et aux industries pour obtenir des films transparents conducteurs à base de réseaux de nanotubes de carbone non rectilignes ayant une meilleure conductivité électrique et un seuil de percolation plus bas.

ABSTRACT

The properties of carbon nanotubes make them excellent candidates to improve certain electronic components. However, their mass production based on positioning them precisely in a device is hindered by their nanometric size. Using them in disordered networks is more functional. Transparent conductive films, necessary components for tactile screens and organic light-emitting diodes, can be produced with disordered carbon nanotube networks. Increasing the electrical conductivity of these networks and decreasing the electrical percolation threshold would allow to decrease the amount of nanotubes needed. This in turn would decrease the cost of production, increase the transparency and improve the flexibility of the transparent conductive films. The carbon nanotubes alignment in these networks and their geometry are known to have an effect on those properties.

This study explores the possibility of increasing the electrical conductivity and decreasing the electrical percolation threshold of carbon nanotube networks by modifying the curvature of the nanostructures. To this end, curved object have been developped and added to the Réseaux Percolatifs Hybrides - Hybrid Percolation Networks algorithm. Then, the conductivity and the percolation threshold of different networks have been obtained by varying the curvature parameter of the nanostructures and the probability distribution of their alignment in the networks.

The numerical results demonstrate that networks of perfectly straight carbon nanotubes with medium alignment are the ones with the highest electrical conductivity and lowest electrical percolation threshold. Real networks are however rarely comprised of such nanotubes. Our results demonstrate that for any curvature, the lowest percolation threshold is achieved with a medium alignment. For the electrical conductivity, the highest value is obtained with slightly curved nanotubes with a medium to high alignment. This alignment actually needs to be proportional to the density of nanotubes in the networks to achieve the highest conductivity possible.

The results of our simulations offer a lead for experimenters and industries to obtain transparent conductive films made of non-straight carbon nanotube networks with the highest electrical conductivity and lowest electrical percolation threshold.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xiii
LISTE DES ANNEXES	xiv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Objectifs et approche	3
1.3 Plan du mémoire	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	5
2.1 Les nanotubes de carbone	5
2.1.1 Structure géométrique	5
2.1.2 Structure électronique	6
2.1.3 Transport électrique	9
2.2 Les réseaux de nanotubes de carbone	12
2.2.1 Synthèse	12
2.2.2 Propriétés électriques	16
2.3 Simulation numérique de réseaux percolatifs	17
CHAPITRE 3 ALGORITHME RPH-HPN	24
3.1 Vue d'ensemble	24
3.2 Génération et disposition des objets du réseau	25
3.3 Contacts entre objets du réseau	29
3.4 Analyse du système percolatif	30

3.5	Résolution du système électrique	31
CHAPITRE 4 INFLUENCE DE LA GÉOMÉTRIE ET DE L'ALIGNEMENT DE CNTS		
	DANS DES RÉSEAUX	33
4.1	Détails sur les simulations	34
4.2	Réseaux à alignement fixe	37
4.3	Réseaux à fraction volumique fixe	45
4.4	Conclusion	50
CHAPITRE 5 CONCLUSION		
5.1	Synthèse des travaux	52
5.2	Limites du modèle et recommandations	54
RÉFÉRENCES		57
ANNEXES		69

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	À gauche : représentation du réseau hexagonal. À droite : de gauche à droite, représentation d'un CNT chaise, d'un CNT zigzag et d'un CNT chiral. Reproduit avec permission de Choudahry et Gupta [28] © 2011 Choudhary et Gupta.	6
Figure 2.2	À gauche, la structure de bande d'un CNT (a) métallique et (b) semi-conducteur où on a fixé que $E_F = 0$. À droite, même principe pour la densité d'états électroniques $g(E)$. Reproduit et adapté avec permission de Wong et Akinwande [40] © Cambridge University Press 2011. . . .	7
Figure 2.3	Forme de la densité d'états d'un matériau quelconque pour quatre dimensionnalités possibles qui, excluant le bloc massif, ont au moins une dimension à l'échelle nanométrique. Reproduit et adapté avec permission de Jasim [41] © 2015 Jasim.	8
Figure 2.4	Dépendance à la température de différents libres parcours moyens des électrons dus à la diffusion de phonons à travers les CNTs. Seul $\ell_{op,ems}$ est affecté par le changement de champ électrique. À gauche : libres parcours moyens pour un champ électrique faible ($10 \text{ mV}\mu\text{m}^{-1}$). À droite : libres parcours moyens pour un champ électrique fort ($2 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$). Reproduit et adapté avec permission de Wong et Akinwande [40] © Cambridge University Press 2011.	11
Figure 2.5	Forêt de CNTs alignés verticalement sur un substrat de Si. Reproduit avec permission de K. Ota [63] © 2017 Microphase Co., Ltd. Inc. . . .	13
Figure 2.6	Croissance de SWCNTs par CVD sur un substrat monocristallin de quartz mal coupé. Reproduit et adapté avec permission de John Wiley and Sons [67] © 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, D-69451 Weinheim.	14
Figure 2.7	Aplatissement d'une forêt de CNTs à l'aide d'un rouleau et d'une couche de téflon certifié nonporeux (GNPT, <i>Guaranteed Nonporous Teflon</i>). Reproduit avec permission [39] © 2015 AIP Publishing LLC. . .	14
Figure 2.8	Création d'une mince feuille de CNTs à partir d'une forêt. À gauche : vue de côté. À droite : vue de dessus. Dans les deux photos, la forêt se trouve à gauche et la mince feuille se trouve à droite. La feuille se crée lorsque l'on tire sur les CNTs de la forêt. Reproduit avec permission de Zhang et Baughman [71] © 2011 Zhang et Baughman.	15

Figure 2.9	Exemple de réseau percolatif. Les côtés noirs représentent des électrodes, les segments rouges représentent des nanotubes ne contribuant pas à la percolation et les segments verts représentent des nanotubes contribuant à la percolation du système. © 2017 Julian Falardeau. . .	19
Figure 2.10	Seuil de percolation en fonction du rapport d'aspect. Des résultats numériques (points et losanges) et théoriques (ligne pleine et pointillée) comparés à des résultats expérimentaux (carrés). Reproduit avec permission de Mutiso <i>et al.</i> [99] © 2017 American Physical Society. . . .	20
Figure 2.11	Conduction électrique en fonction de la déviation pour a) différentes fractions massiques expérimentales [96], b) différentes fractions volumiques numériques [101], c) différents rapports d'aspect numériques [101]. Reproduit avec la permission de Du <i>et al.</i> [96] © 2005 American Physical Society. Reproduit et adapté avec la permission de Gong <i>et al.</i> [101] © 2014 Elsevier Ltd.	22
Figure 2.12	Conductivité adimensionnelle en fonction de la fraction volumique pour A) des réseaux à alignement aléatoire et B) des réseaux alignés après l'application d'un flux [14]. Les réseaux sont constitués d'objets hélicoïdaux composés de plusieurs segments droits. θ^{eq} est l'angle de torsion entre chaque segment et ϕ^{eq} est l'angle de courbure entre chaque segment. On voit en A) que pour des réseaux à alignement aléatoire, le seuil de percolation est inversement proportionnel à la courbure et la conductivité varie peu en fonction de la courbure. Avec les réseaux alignés en B), la conductivité et le seuil de percolation sont clairement proportionnels à la courbure des éléments. Reproduit avec la permission de Eken <i>et al.</i> [14] © 2011 American Institute of Physics.	23
Figure 3.1	Processus de calcul de l'algorithme RPH. Le processus complet se trouve dans l'organigramme de gauche. La partie hachurée de celui-ci est explicitée dans l'organigramme de droite. Reproduction avec permission de Louis-Philippe Simoneau [103] © 2015 Louis-Philippe Simoneau.	26
Figure 3.2	Représentation d'un objet courbe	28
Figure 3.3	Exemple du quadrillage utilisé lors de la détection des contacts entre tubes. Reproduction avec permission de Louis-Philippe Simoneau [103] © 2015 Louis-Philippe Simoneau.	30
Figure 3.4	Système d'équations de l'ANM. Reproduction avec permission de Louis-Philippe Simoneau [103] © 2015 Louis-Philippe Simoneau.	31

Figure 4.1	Exemple d'objets simulés. De gauche à droite : bâtonnet avec $L=60$ nm, bâtonnet avec $L=100$ nm, objet courbe avec $C^{-1}=60$ et objet courbe avec $C^{-1}=80$	36
Figure 4.2	Conductivité de quatre types de réseaux en fonction de la fraction volumique. À gauche, les deux types de réseaux contenant des objets courbes. À droite, les deux types de réseaux contenant des bâtonnets. En haut, les deux types de réseaux contenant des objets alignés avec une déviation de 10° . En bas, les deux types de réseaux à alignement aléatoires. Les valeurs de la légende représentent à la fois C^{-1} et L [nm]. Ligne en tirets noirs : courbe des réseaux RB avec $L = 100$ nm.	38
Figure 4.3	Conductivité relative des réseaux AC avec différentes courbures inverses. Ligne en tirets noirs : courbe des réseaux RB avec $L = 100$ nm.	39
Figure 4.4	Conductivité relative à la moyenne pour différentes courbures inverses de réseaux AC à trois fractions volumiques ϕ différentes.	40
Figure 4.5	Coefficient de variation (CV) de la conductivité en fonction de la fraction volumique pour les quatre types de réseaux étudiés dont la courbure inverse (C^{-1}) et la longueur (L [nm]) varient. Ligne en tirets noirs : courbe des réseaux RB avec $L = 100$ nm.	41
Figure 4.6	Fraction d'échantillons avec percolation électrique en fonction de ϕ pour des réseaux AC à courbures données. Ligne en tirets noirs : courbe des réseaux RB avec $L = 100$ nm.	42
Figure 4.7	Fraction volumique critique ϕ_C en fonction de la courbure inverse ou de la longueur des objets pour les réseaux AC, RC et RB. Les ϕ_C des réseaux AB ne sont pas affichées, car elles ont une valeur supérieure à 0.03.	44
Figure 4.8	Fraction volumique critique ϕ_C en fonction de la courbure inverse et de la déviation pour les réseaux simulés. Les réseaux dont ϕ_C est supérieur à 0.024 ont été exclus.	46
Figure 4.9	Conductivité en fonction de la courbure inverse et de la déviation pour quatre fractions volumiques, de (a) à (d) respectivement : $\phi = 0.005$, 0.035, 0.05 et 0.1.	47

Figure 4.10	Conductivité électrique maximale de différents réseaux de CNTs en fonction de la fraction massique maximale. Les points verts représente les résultats de nos réseaux d'objets droits avec une déviation de 55° . La barre verte supérieure représente l'écart-type des points de données. Reproduit et adapté avec la permission de Bauhofer et Kovacs [91] © 2008 Elsevier Ltd.	49
Figure 4.11	Présentation des différents angles nécessaires pour représenter l'objet courbe modifié. Le ratio des segments a été modifié dans la figure par souci de visibilité.	50
Figure A.1	Réseau aléatoire de dimension $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}$. Contient 100 objets courbes avec $C^{-1} = 85$. Ceux-ci ont une longueur totale de 200 nm et un rayon de 3 nm.	69
Figure A.2	Réseau aligné (déviations de 45°) de dimension $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}$ avec $\phi = 0.005$. Contient des objets courbes avec $C^{-1} = 85$. Ceux-ci ont une longueur totale de 100 nm et un rayon de 1 nm.	70
Figure A.3	Réseau aligné (déviations de 45°) de dimension $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}$ avec $\phi = 0.015$. Contient des objets courbes avec $C^{-1} = 85$. Ceux-ci ont une longueur totale de 100 nm et un rayon de 1 nm.	71
Figure A.4	Réseau aligné (déviations de 45°) de dimension $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}$ avec $\phi = 0.035$. Contient des objets courbes avec $C^{-1} = 85$. Ceux-ci ont une longueur totale de 100 nm et un rayon de 1 nm.	72
Figure A.5	Réseau aligné (déviations de 45°) de dimension $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}$ avec $\phi = 0.05$. Contient des objets courbes avec $C^{-1} = 85$. Ceux-ci ont une longueur totale de 100 nm et un rayon de 1 nm.	73

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ANM	Analyse Nodale Modifiée
CNT	Carbon Nanotube
CV	Coefficient de Variation
CVD	Chemical Vapor Deposition
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density of states
FET	Field Effect Transistor
ITO	Indium Tin Oxyde
M	Métallique
S	Semi-conducteur
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotube
SWCNT	Single-Walled Carbon Nanotube
TCF	Transparent Conducting Film

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	69
----------	-------	----

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Les films transparents conducteurs (TCFs, *Transparent Conducting Films*) sont omniprésents dans notre environnement. Les TFCs sont essentiellement une couche mince optiquement transparente dans le visible et électriquement conductrice. On peut les retrouver dans les écrans tactiles et les diodes électroluminescentes organiques. Les TCFs sont habituellement construits à partir d'oxyde d'indium-étain (ITO, *Indium Tin Oxide*). Toutefois, le prix de l'indium ne cesse d'augmenter dû à sa disponibilité restreinte et des alternatives plus accessibles et profitables sont recherchées [1]. Lors des dernières années, des TCFs à base de nanostructures de carbone ont été développés dans ce but [2]. On peut en retrouver dans des résonateurs à micro-ondes ajustables [3], des détecteurs de gaz [4] et des cellules solaires [5]. Ces films sont en fait des réseaux désordonnés principalement à base de graphène ou de nanotubes de carbone (CNTs, *Carbon Nanotubes*).

Bien que les réseaux de CNTs soient considérés comme les remplaçants les plus probables de l'ITO dans les TCFs [6], il est encore nécessaire de diminuer leur coût de conception et d'améliorer certaines propriétés telles que leur conductivité électrique. Une solution simple pour augmenter la conductivité électrique d'un réseau est d'augmenter la densité de CNTs dans les substrats utilisés. Toutefois, cette hausse de densité diminue la transparence du film. Le problème peut aussi être pris à l'inverse. Il est donc nécessaire de concevoir des réseaux de nanostructures de carbone combinant une conductivité supérieure et une densité inférieure à ce qui se fait présentement pour pouvoir remplacer l'ITO sans perdre les propriétés intéressantes des TCFs. La diminution de la densité permettrait aussi une baisse des coûts de production.

Le même concept peut être appliqué à des films conducteurs à base de CNTs dont le substrat est flexible et/ou extensible. La présence de CNTs dans ceux-ci détériore ses propriétés mécaniques. Une diminution de la densité de CNTs combinée à une augmentation de la conductivité aiderait ce type de films à maintenir les propriétés mécaniques du substrat [7, 8, 9].

On peut appréhender l'augmentation de la conductivité par une diminution de la résistivité du réseau de CNTs. La plus grande source de résistance dans ceux-ci provient des contacts tube-tube [10]. En prenant compte de cela, on peut interpréter les réseaux de CNTs comme étant un circuit électrique où les CNTs sont des fils et les contacts tube-tube sont des résistances.

Pour diminuer la résistivité du réseau sans modifier la densité de CNTs ou la valeur des résistances de contact, deux possibilités s'offrent : diminuer le nombre de contacts en série ou augmenter le nombre de parcours électriques en parallèle.

Le seuil de percolation électrique est le terme utilisé pour nommer la densité minimale de CNTs nécessaire pour qu'il y ait conduction électrique d'un côté à l'autre d'un réseau à travers les nanotubes en contact. Le regroupement de ces nanotubes en contact est désigné comme grappe (*cluster*) percolant. Chaque CNT ajouté ensuite permettant au courant de passer par un autre chemin amène une augmentation de la conductivité. La conductivité électrique augmente drastiquement près du seuil de percolation lorsque la densité de CNTs augmente. On veut donc généralement concevoir des films avec une densité de CNTs légèrement supérieure à ce seuil pour avoir la meilleure conductivité à basse densité.

Il a été démontré à partir de simulations que l'alignement de ces nanostructures dans un réseau peut permettre d'augmenter leur conductivité et diminuer leur seuil de percolation [11]. Il a aussi été démontré que l'augmentation du rapport d'aspect ξ (la longueur d'un CNT divisée par son diamètre) amène une diminution du seuil de percolation dans des réseaux alignés de tiges [12]. Le cas de la tortuosité des CNTs a aussi été étudié et l'augmentation de celle-ci diminue la conductivité des réseaux [13]. Il semblerait que la cause de cette diminution de conductivité soit la diminution du rapport d'aspect effectif ξ_{eff} (la distance entre les deux bouts d'un nanotube divisé par son diamètre). Une augmentation de la conductivité avec une diminution de ξ_{eff} a toutefois été observée avec des CNTs hélicoïdaux dans des réseaux en suspension suite à un flux de cisaillement [14].

Il en ressort que la géométrie et la disposition des nanostructures affectent grandement les propriétés électriques du réseau qu'elles constituent. Une meilleure connaissance de l'influence combinée de l'alignement et de la courbure des nanotubes de carbone dans des réseaux désordonnés permettrait donc de cibler les configurations optimisant les propriétés électriques de ceux-ci. Il est possible d'étudier l'interaction de ces paramètres de différentes manières, telle qu'expérimentalement ou numériquement. Nous avons décidé de prendre une approche numérique car cela nous permettait de tester un grand nombre de combinaisons de paramètres structuraux et électriques en peu de temps et avec une bonne précision. Nous avons utilisé un algorithme développé précédemment par notre équipe car celui-ci répondait à plusieurs de nos besoins. Premièrement, il nous permettait de faire des simulations Monte-Carlo de réseaux de CNTs en ayant le contrôle sur plusieurs paramètres physiques et structuraux des réseaux. Deuxièmement, il nous a seulement été nécessaire de modifier certains éléments pour répondre à nos questions.

1.2 Objectifs et approche

Dans ce travail, nous voulons vérifier si des réseaux constitués de CNTs courbes et alignés permettrait d'obtenir des réseaux ayant une conductivité électrique supérieure et un seuil de percolation inférieur aux réseaux de CNTs droits. Pour ce faire, nous allons utiliser l'algorithme Réseau Percolatif Hybride - Hybrid Percolative Network (RPH-HPN) (L.-P. Simoneau, 2015) simulant des réseaux réalistes de nanostructures de carbone pour entreprendre une étude Monte-Carlo de plusieurs distributions de probabilité de l'alignement de CNTs avec différentes courbures. Cet algorithme place des objets représentant des CNTs dans un réseau tridimensionnel, évalue les contacts entre eux et calcule ensuite la conductivité électrique du réseau. Les propriétés électriques calculées ici sont classiques. Les contacts entre objets sont interprétés comme des résistances et un potentiel est appliqué de part et d'autre du réseau. Le courant dans celui-ci est calculé à partir d'une technique basée sur les lois de Kirchhoff. Cette simplification du transport électrique à travers les CNTs permet de calculer la conductivité de milliers de réseaux contenant des milliers d'objets dans un délai acceptable, ce qui serait impossible présentement avec une évaluation quantique des interfaces et du transport électrique.

La première étape du projet est de développer numériquement un nouvel objet représentant une nanostructure courbée à partir des objets déjà présents dans le code. En effet, l'algorithme RPH comporte déjà des objets pouvant être des sphères, des bâtonnets (sphérocyindres) ou des serpentins. Ces derniers sont en fait des bâtonnets mis bout à bout. La conception des objets courbes se base sur ces serpentins. Ces objets courbes sont en fait des serpentins de trois segments courbés dans un même plan. Le ratio entre chaque segment est modifié pour que l'objet ait la forme d'une agrafe métallique. On peut modifier la courbure de cet élément en augmentant ou diminuant l'angle entre les segments aux extrémités et celui du centre. L'algorithme RPH peut créer des fichiers de sortie permettant d'afficher une représentation des réseaux créés à l'aide du logiciel POV-Ray [15]. Un support visuel est donc à disposition pour bien guider le développement de l'objet courbe. Plusieurs simulations ont été lancées pour s'assurer de la robustesse de celui-ci, par exemple en comparant des réseaux d'objets courbes droits avec des réseaux de serpentins droits.

La deuxième étape est de s'assurer que notre algorithme permet de recréer des résultats conformes aux modèles expérimentaux et théorique de la littérature.

La troisième étape est l'évaluation de la conductivité et du seuil de percolation de différents réseaux en variant le paramètre de courbure des objets et la distribution de probabilité de leur alignement dans les réseaux.

Nous avons pu voir que certaines combinaisons de courbures et de distributions de probabilité d'alignement donnent des réseaux avec une conductivité supérieure et un seuil de percolation inférieur à des réseaux alignés ou aléatoires d'objets droits.

1.3 Plan du mémoire

Ce mémoire est construit de la manière suivante :

Le chapitre 2 contient une revue de littérature décrivant en premier les propriétés des nanotubes de carbone, ensuite les éléments importants à propos des réseaux de nanotubes et finalement des études de simulations numériques portant sur l'effet de différents paramètres sur la conductivité et le seuil de percolation de ce type de réseau. La description des CNTs porte sur leur structure géométrique, leur structure électronique ainsi que leurs propriétés de transport électrique. Les sujets abordés avec les réseaux de CNTs sont leur synthèse ainsi que leurs propriétés électriques. Pour les études de simulations numériques se rattachant aux réseaux percolatifs de CNTs, un bref historique de ceux-ci est premièrement donné. Des résultats d'études à propos de l'influence de différents paramètres de réseaux sont présentés pour converger par la suite vers les recherches numériques sur l'impact de l'alignement et de la courbure des objets utilisés dans les réseaux.

Le chapitre 3 présente en détail l'algorithme RPH. Le chapitre débute par un survol de son fonctionnement. On y explique par la suite chaque étape de son exécution. C'est dans ce chapitre que l'on introduit les nouveaux objets courbes de l'algorithme. On précise aussi les paramètres de réseaux que nous avons développé lors de nos simulations.

Le chapitre 4 rapporte nos approches de recherche et nos résultats. On y discute premièrement des détails par rapport à nos simulations, tel que les valeurs exactes des paramètres utilisés. Ensuite, on discute de l'effet de la courbure dans des réseaux à alignement fixe en se concentrant sur les différences de l'influence du volume occupé par les objets pour quatre types de réseaux. Finalement, l'effet de la courbure dans des réseaux à fraction volumique fixe est abordé en mettant l'accent sur l'impact d'une vaste gamme d'alignements et de courbures combinées sur la conductivité et le seuil de percolation des réseaux. Bien que l'on se concentre sur les objets courbes, nous nous assurons que le cas extrême d'un réseau constitué d'objets sans courbure, donc droits, reproduisent les résultats connus de la littérature.

Le chapitre 5 résume la portée de notre projet, les paramètres étudiés, nos résultats et leurs implications pratiques. Une critique de l'ouvrage s'y trouve ainsi que des recommandations sur des avenues intéressantes à examiner pour approfondir la recherche du sujet abordé.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Les nanotubes de carbone

Bien que la première synthèse de nanotubes de carbone (CNTs) remonte à plus de cent ans [16] et que Radushkevich et Lukyanovich [17] furent les premiers à décrire des filaments creux en carbone à diamètre nanométrique (CNTs) en 1952, il faut attendre Iijima en 1991 [18] pour populariser la recherche sur les CNTs multifeuillets (MWCNT, *Multi-Walled CNT*). La découverte des CNTs monofeuillets (SWCNT, *Single-Walled CNT*) en 1993 est pour sa part attribuable à Iijima et Ichihashi [19] ainsi qu'à Bethune *et al.* [20]. Dans ces deux cas, la découverte se fit suite à l'utilisation de la technique de décharge d'arc électrique. Au fil des années suivantes, plusieurs autres méthodes furent élaborées pour synthétiser des CNTs. Trois d'entre elles sont plus communément utilisées : la décharge d'arc électrique, l'ablation laser et le dépôt chimique en phase vapeur [21, 22, 23].

2.1.1 Structure géométrique

Le nanotube de carbone est un allotrope du carbone. On peut représenter le CNT comme étant une feuille de graphène roulée bout à bout. Il est possible qu'un CNT soit constitué de plusieurs de ces couches, créant ainsi un MWCNT. Toutefois, nous nous concentrerons ici sur les SWCNTs. Le graphène est formé d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone dont la distance du plus proche voisin, a_{C-C} , est de 1.42 Å [24]. L'enroulement peut être décrit par un vecteur de chiralité $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ où n et m sont des entiers et \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont les vecteurs de base du réseau hexagonal (figure 2.1). La façon dont le graphène est roulé modifie les propriétés de conduction des CNTs. Le modèle des liaisons fortes (*Tight-Binding Model*) prévoit qu'à température pièce, les CNTs dont \vec{C}_h respecte la règle $2n + m = 3p$ (p est un entier) sont métalliques et les autres sont semi-conducteurs. Si la distribution entre chaque combinaison est égale, le tiers des SWCNTs devrait être métallique et le reste semi-conducteur [25, 26, 27], ce qui est confirmé expérimentalement [21]. Les CNTs sont catégorisés en trois groupes selon leur chiralité, qui dépend de la valeur des entiers n et m . Il y a le cas où n et m sont égaux, le cas où n ou m est nul et finalement le cas des autres combinaisons de n et m . Un CNT est alors respectivement désigné comme chaise (*armchair*), zigzag et chirale. Les trois possibilités sont illustrées à la figure 2.1. Les CNTs chaises sont métalliques, les zigzags sont métalliques lorsque l'indice n ou m non nul est un multiple de trois, sinon ils sont semi-conducteurs.

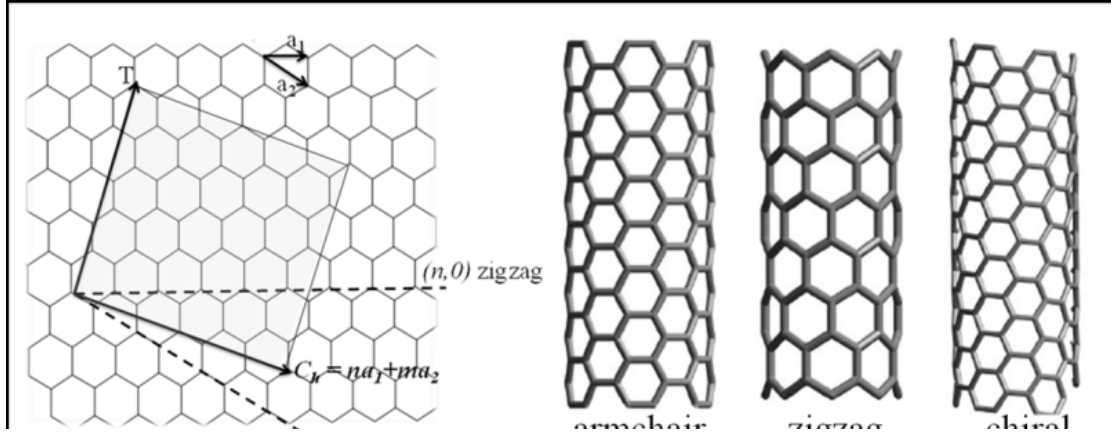


Figure 2.1 À gauche : représentation du réseau hexagonal. À droite : de gauche à droite, représentation d'un CNT chaise, d'un CNT zigzag et d'un CNT chiral. Reproduit avec permission de Choudahry et Gupta [28] © 2011 Choudhary et Gupta.

Les dimensions physiques des CNTs peuvent varier grandement selon la méthode de synthèse. Leur longueur peut aller de quelques fractions de nm [29] à plusieurs dizaines de centimètres [30]. Les longueurs moyennes vont toutefois généralement entre quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres [31, 32]. Pour ce qui est du diamètre, les plus petits CNTs synthétisés sont à l'intérieur de certains MWCNTs et ils ont un diamètre de 3 à 4 Å [33, 34, 35]. Pour un SWCNT, le diamètre peut descendre jusqu'à 7 Å [36]. Les CNTs plus gros peuvent mesurer jusqu'à une dizaine de nanomètres [37, 38]. En moyenne, les CNTs mesurent de 1 à 3 nm de diamètre [37, 39]. En général, on a donc que $100 < \xi < 1000$.

2.1.2 Structure électronique

Tel qu'énoncé précédemment, le modèle des liaisons fortes permet de prévoir théoriquement la métallicité des CNTs en fonction du vecteur de chiralité \vec{C}_h . En résolvant l'équation de Schrödinger reliée au réseau structural d'un matériau, ce modèle permet de connaître les niveaux d'énergies permis qui peuvent être représentés par la structure de bandes du matériau. On peut alors aussi calculer la densité d'états électroniques (DOS, *Density of States*) qui représente la proximité d'états électroniques dans un intervalle d'énergie donné.

La figure 2.2 illustre les structures de bandes et les densités d'états typiques pour un CNT métallique (a) et semi-conducteur (b). Lorsque la température est nulle, tous les électrons se trouvent dans les bandes d'énergie inférieures au niveau de Fermi ($E_F(\text{eV}) = 0$). Pour qu'un matériau soit métallique, il faut que les électrons au niveau de Fermi puissent accéder sans contraintes à des niveaux supérieurs d'énergie. Cela est possible lorsque des bandes sous le

niveau de Fermi ($E < E_F$) croisent des bandes au-dessus de celle-ci ($E > E_F$) à E_F . En termes de DOS, on remarque que celle-ci est non nulle autour du niveau de Fermi.

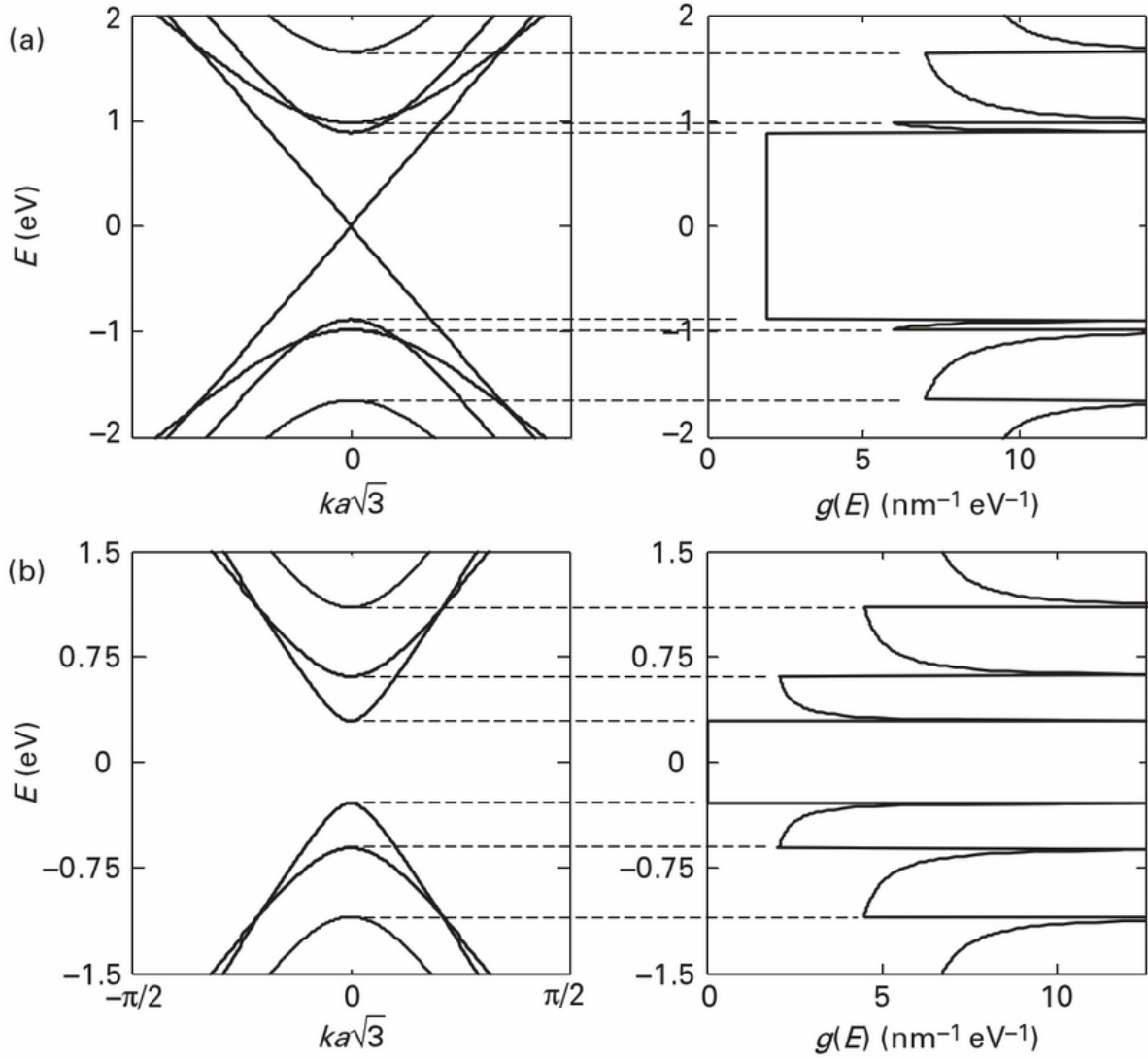


Figure 2.2 À gauche, la structure de bande d'un CNT (a) métallique et (b) semi-conducteur où on a fixé que $E_F = 0$. À droite, même principe pour la densité d'états électroniques $g(E)$. Reproduit et adapté avec permission de Wong et Akinwande [40] © Cambridge University Press 2011.

Le principe est inversé avec les semi-conducteurs. Dans ce cas, les électrons en bas de $E_F = 0$ n'ont pas d'accès direct avec les niveaux d'énergie supérieurs. Il existe une bande interdite entre les états occupés ($E < E_F$) et ceux vacants ($E > E_F$). En termes de DOS, celle-ci est alors nulle dans l'intervalle de la bande interdite. Pour qu'un électron puisse accéder aux niveaux supérieurs, il faut que de l'énergie lui soit fournie, cette énergie doit être supérieure

ou égale à l'intervalle de la bande interdite.

La valeur de la bande interdite (E_g) peut être approximée à partir des CNTs zigzag semi-conducteurs. Dans ce cas, on a que $E_g \approx 0.9/d_t$ où d_t est le diamètre du CNT en nanomètres et E_g est en eV. Bien que les calculs soient faits à partir des CNTs zigzag, la formule précédente donne des bandes interdites très proches de la réalité pour les autres CNTs semi-conducteurs chiraux [40].

Un autre concept important à propos de la structure électronique des CNTs est l'impact de leur chiralité. Celle-ci affecte principalement la position des pics de DOS visibles à la figure 2.2. Ces pics, nommés singularités de van Hove, sont une caractéristique des réseaux à une dimension. Leur position varie en fonction de la chiralité des CNTs. La position des deux pics de part et d'autre du niveau de Fermi n'est toutefois pas affectée. La valeur de la bande interdite étant une propriété fondamentale des CNTs semi-conducteurs, il en découle qu'en général, le diamètre des CNTs est un paramètre plus important que la chiralité de ceux-ci.

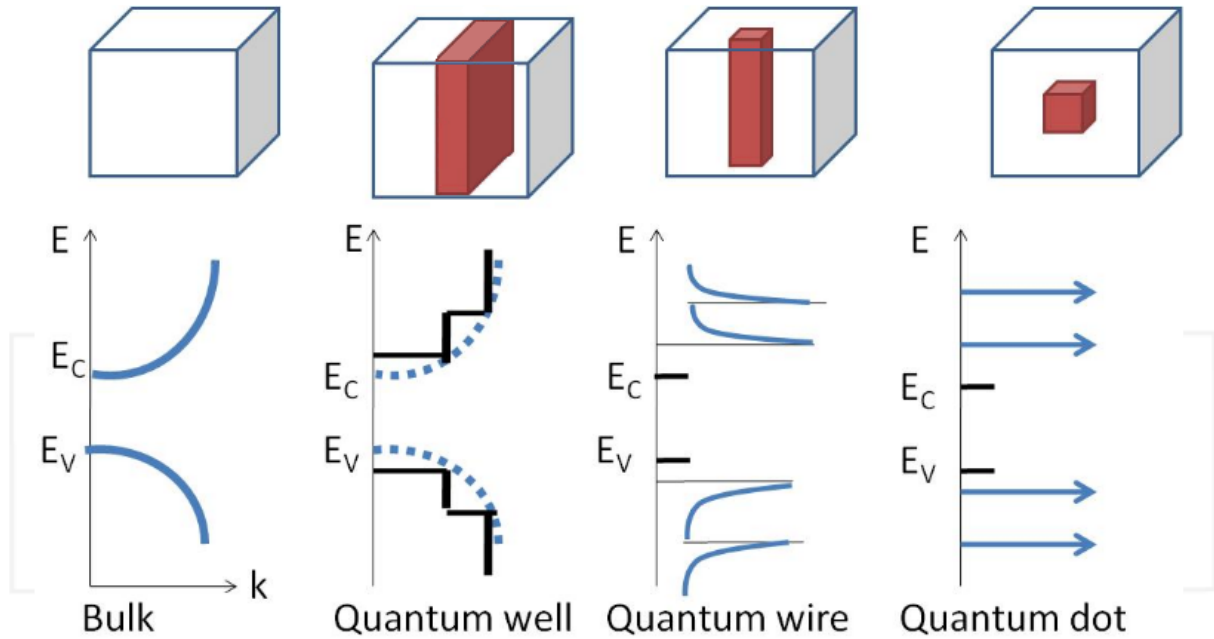


Figure 2.3 Forme de la densité d'états d'un matériau quelconque pour quatre dimensionnalités possibles qui, excluant le bloc massif, ont au moins une dimension à l'échelle nanométrique. Reproduit et adapté avec permission de Jasim [41] © 2015 Jasim.

Il est possible d'évaluer la forme de la DOS de matériaux ayant différentes dimensionnalités, telle qu'à la figure 2.3. Grâce à cela, la forme des singularités de van Hove dans un CNT régulier permet de l'identifier comme un objet quantique à une dimension.

Il est bien de noter que le modèle des liaisons fortes utilise ici les propriétés du réseau du graphène pour analyser les CNTs. Cette approximation est valide tant que la courbure radiale est faible. Le modèle est valide pour les CNTs dont le diamètre est supérieure à 1 nm. En dessous de cette valeur, le recouvrement des orbitales des atomes de carbone diffère trop de celui dans le graphène et les propriétés électroniques des CNTs s'en retrouvent modifiées [40]. Dans ce travail, on s'intéresse aux CNTs ayant un diamètre supérieur à 1 nm.

Le modèle des liaisons fortes prend aussi en compte que la longueur d'un CNT est infini. Concrètement, cette approximation est valide lorsqu'un CNT mesure environ 10 nm et plus [42]. En dessous de cette valeur, il est nécessaire d'utiliser d'autres approches numériques plus complexes, telles que la méthode Hartree-Fock ou la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*). Il a été démontré avec ces méthodes que les CNTs chaises mesurant environ 10 nm et moins deviennent semi-conducteurs. Pour les CNTs très courts, une bande interdite se forme dans la structure de bandes et sa valeur oscille en fonction de la longueur du CNT [42].

2.1.3 Transport électrique

L'importance des réseaux de CNTs pour les TCFs provient de leur grande capacité à transporter des charges électriques tout en laissant passer la lumière. Avant même de discuter des propriétés électriques d'un réseau, il est pertinent de considérer celles des nanotubes isolés.

Étant donné la nature mésoscopique d'un nanotube et de son rapport d'aspect élevé, celui-ci peut être considéré comme un objet unidimensionnel. Cette dimensionnalité particulière rend difficile l'application directe de la loi classique de la conductance, soit $G = \sigma A / \ell$ où σ est la conductivité, A est l'aire de la section transversale et ℓ est la longueur d'un nanotube. On voit bien que si $\ell \gg A$, G tend vers zéro et le nanotube serait alors un isolant parfait, ce qui n'est pas le cas. On peut démontrer qu'un tel système peut être représenté par la formule de Landauer qui est :

$$G = \frac{2e^2}{h} MT \quad (2.1)$$

où e est la charge électrique, h est la constante de Planck, M est le nombre de modes transverses de transmission et T est la probabilité de transmission moyenne qu'un électron entrant d'un côté du conducteur se rende de l'autre côté. La transmission de charge est parfaite lorsqu'aucun processus de diffusion n'entre en jeu. T vaut alors 1 et le transport est désigné comme étant balistique. Pour toute autre valeur de transmission, la formule de Landauer décrit un transport impliquant la diffusion (*scattering*) des électrons. Dans un

CNT, le transport balistique est possible lorsque la longueur de celui-ci est inférieure au libre parcours moyen (ℓ_{lpm}), soit la distance moyenne parcourue entre deux processus de diffusion par une charge électrique. Étant donné sa structure de bande, il y a, à faibles énergies et température, deux modes transverses dans un CNT. On peut voir grâce à la figure 2.2 qu'à haute énergie, les électrons auront accès à d'autres modes (bandes) et la valeur de M augmentera. La conductance maximale théorique d'un CNT à E_F est $G = \frac{4e^2}{h} \approx 155 \mu\text{S}$, soit une résistance minimale de $6.45 \text{ k}\Omega$ avec 2 modes correspondant aux orbitales π et π^* des CNTs. Il est bien de noter que la résistance lors d'un transport balistique est une résistance de contact et non une résistance intrinsèque [35, 43]. Pour un CNT de haute qualité dont la longueur est environ égale ou supérieure à son ℓ_{lpm} , la résistance intrinsèque attendue expérimentalement est de $6 \text{ k}\Omega\mu\text{m}^{-1}$ [44].

Les principales sources de diffusion dans les nanotubes proviennent des défauts de structure, des déformations mécaniques, des impuretés, des phonons et des interactions électron-électron. Dans les conditions ambiantes avec des CNTs métalliques de haute qualité, l'interaction électron-phonon est le processus de diffusion dominant et ℓ_{lpm} varie de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres [45]. Les phonons peuvent être catégorisés comme étant acoustiques ou optiques. Un ℓ_{lpm} est associé à chacun de ces types de phonons (ℓ_{ac} et ℓ_{op} respectivement). Les photons optiques sont aussi catégorisés comme étant des phonons optiques d'absorption ($\ell_{op,abs}$) ou d'émission ($\ell_{op,ems}$). Le ℓ_{lpm} effectif (ℓ_{eff}) découlant des phonons se calcule à partir de la loi de Matthiessen :

$$\ell_{eff} = \left(\frac{1}{\ell_{ac}} + \frac{1}{\ell_{op}} \right)^{-1}. \quad (2.2)$$

On obtient ℓ_{op} de la même manière avec $\ell_{op,abs}$ et $\ell_{op,ems}$:

$$\ell_{op} = \left(\frac{1}{\ell_{op,abs}} + \frac{1}{\ell_{op,ems}} \right)^{-1}. \quad (2.3)$$

La valeur de ℓ_{eff} dépend de la température, du champ électrique appliqué et du diamètre du CNT. Lorsque le champ électrique est faible (~ 10 à $20 \text{ mV } \mu\text{m}^{-1}$), le phonon ayant le plus d'impact sur ℓ_{eff} est celui acoustique qui est proportionnel au diamètre du CNT mais inversement proportionnel à la température. Avec un champ fort (quelques $\text{V } \mu\text{m}^{-1}$), ℓ_{eff} dépend principalement de $\ell_{op,ems}$ qui est alors inversement proportionnel au champ électrique. Un aperçu des valeurs possibles de ces libres parcours moyens est disponible à la figure 2.4.

Un des avantages des CNTs provient aussi de leur capacité à transporter une grande quantité de courant malgré leur faible dimension. En effet, la densité de courant maximale trans-

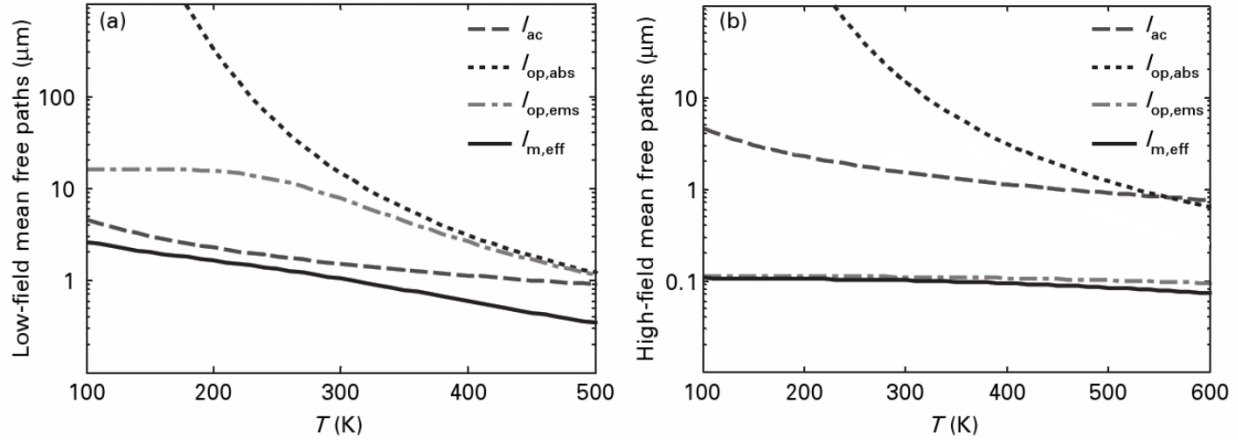


Figure 2.4 Dépendance à la température de différents libres parcours moyens des électrons dus à la diffusion de phonons à travers les CNTs. Seul $\ell_{op,ems}$ est affecté par le changement de champ électrique. À gauche : libres parcours moyens pour un champ électrique faible ($10 \text{ mV}\mu\text{m}^{-1}$). À droite : libres parcours moyens pour un champ électrique fort ($2 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$). Reproduit et adapté avec permission de Wong et Akinwande [40] © Cambridge University Press 2011.

portable avec des CNTs métalliques est $\sim 10^9 \text{ A cm}^{-2}$ [40]. En comparaison, le cuivre peut transporter une densité de courant maximale de l'ordre de 10^7 à 10^8 A cm^{-2} [46]. Pour les CNTs semi-conducteurs, la mobilité des porteurs de charge est une meilleure métrique pour juger de leur performance. Dans les transistors à effet de champ (FET, *Field Effect Transistor*), une haute mobilité permet une grande vitesse de changement d'état (ON/OFF) dans ceux-ci. À température pièce, une mobilité de porteurs de charge supérieure à $100\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a été reportée pour des CNTs semi-conducteurs [47]. Ceci fait d'eux un des semi-conducteurs ayant la plus haute mobilité. Le plus proche matériau est l'InSb avec $77\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [47]. Le semi-conducteur le plus utilisé dans les FETs est le silicium et celui-ci a une mobilité maximale de $\sim 1400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [48, 49].

Avec ces capacités extraordinaires, il est normal de se demander pourquoi on ne retrouve pas déjà les CNTs dans tous les dispositifs électroniques propices à leur utilisation. Il existe au moins trois obstacles majeurs à leur utilisation, tous liés à la production de masse des dispositifs les utilisant. On insinue ici que les obstacles sont surmontables en laboratoire (à petite échelle), mais l'amélioration des présentes techniques ou le développement de nouvelles approches sont nécessaires pour une production à plus grande échelle.

Un des premiers obstacles est le positionnement des CNTs dans les dispositifs. La faible taille des CNTs et leur faible réactivité chimique sont principalement ce qui limite leur manipula-

tion. Un autre obstacle provient de la diversité des CNTs lors de leur synthèse. Pour la plupart des dispositifs, il est nécessaire d'utiliser des CNTs ayant une longueur, un diamètre et une métallicité spécifique. La sélection de leur longueur [50, 51] et de leur diamètre [52, 53, 54] lors de leur synthèse se fait assez bien en contrôlant finement les paramètres de synthèses. Pour contrôler la métallicité des CNTs, il faut contrôler leur chiralité. La sélection parfaite de la chiralité lors de la synthèse n'est pas encore possible, bien que des équipes obtiennent des résultats très encourageant [55, 56, 57]. Pour l'instant, il faut utiliser des processus de sélection post-synthèse pour obtenir la pureté de la métallicité voulue. Ces processus sont par exemple la centrifugation, l'utilisation d'assemblages hélicoïdaux, la sonification et le traitement chimique [58].

Le dernier obstacle important est la haute résistance de contact des CNTs avec les contacts métalliques. Un contact tube-métal sans traitement donne une résistance de l'ordre de 10 k Ω à 1 G Ω [59], bien que la plupart des résistances se trouvent dans les environs de 1 M Ω [60, 61]. Pour réduire ces résistances, plusieurs techniques sont possibles, telles que le recuit thermique rapide, le traitement chimique et le pulse de courant électrique. Ces techniques et plusieurs autres permettent de diminuer de plusieurs ordres de grandeur la résistance du contact tube-métal. Il est possible d'atteindre des résistances aux alentours de quelques dizaines de kilohms à quelques centaines d'ohms [62].

2.2 Les réseaux de nanotubes de carbone

2.2.1 Synthèse

Il y a plusieurs méthodes de synthèse pour faire des films transparents conducteurs à partir de nanotubes de carbone. On distingue deux procédés principaux, l'un par voie sèche et l'autre par voie humide.

2.2.1.1 Voie sèche

Le procédé de traitement par voie sèche est principalement basé sur le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, *Chemical Vapor Deposition*). Le CVD permet la synthèse de CNTs à partir d'un flux continue de gaz contenant du carbone (monoxide de carbone ou hydrocarbures) et du gaz inerte dans un environnement contrôlé où un substrat est présent. Ce substrat est lui-même recouvert de nanoparticules ou bien d'une mince couche d'un catalyseur métallique. Lorsque le gaz entre en contact avec une particule catalytique, il se décompose et des atomes de carbone se lient à la particule. Cette action répétée donne lieu à la croissance d'un CNT avec comme point de germination la particule catalytique. En modifiant le temps

d'exposition, les propriétés du gaz et de l'environnement ainsi que le type de catalyseur, il est possible de contrôler les propriétés des CNTs synthétisés, comme la longueur, le diamètre, l'alignement et la tortuosité des CNTs.

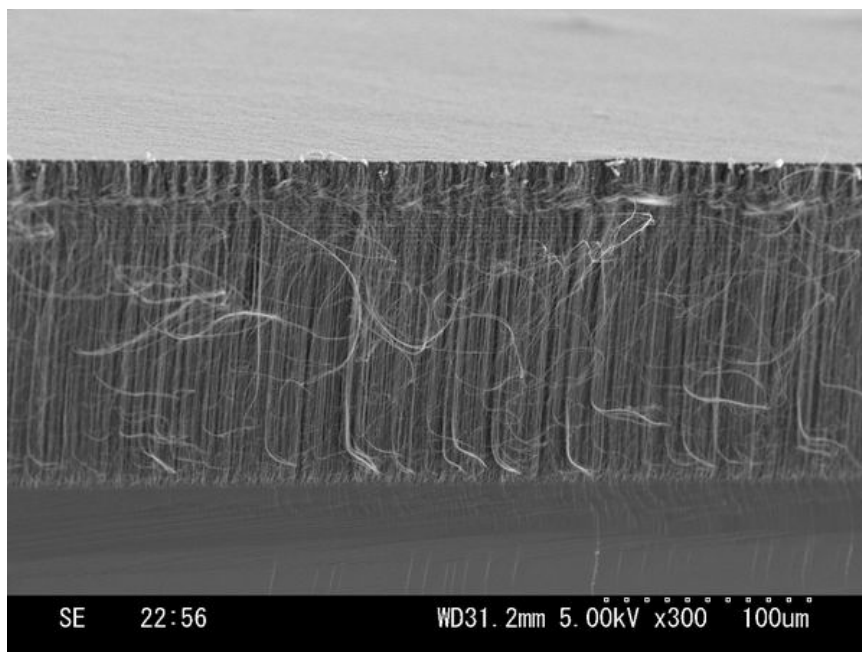


Figure 2.5 Forêt de CNTs alignés verticalement sur un substrat de Si. Reproduit avec permission de K. Ota [63] © 2017 Microphase Co., Ltd. Inc.

Plus la matrice de catalyseur est dense, plus les CNTs pousseront avec la même orientation. Lorsque les CNTs synthétisés sont hautement alignés et perpendiculaires au substrat, on désigne le résultat comme étant une forêt de CNTs (voir figure 2.5). Il est aussi possible d'aligner les CNTs lors de leur croissance par CVD avec l'application d'un champ électrique [64], l'utilisation de plasma [65], l'utilisation du champ de flux du gaz à haute température [66] et l'utilisation des directions du réseau du substrat [67, 68] (voir figure 2.6). Par la suite, la forêt peut être aplatie pour créer un réseau compact de CNTs tel qu'à la figure 2.7

Si le substrat utilisé ne doit pas faire partie du film transparent, deux possibilités s'offrent. Si les CNTs du réseau sont parallèles au substrat, on peut les transférer directement à un autre substrat par différentes méthodes [69, 70]. Lorsque les CNTs forment une forêt, un procédé existe pour tirer une mince feuille de ce réseau [71], tel qu'illustré à la figure 2.8.

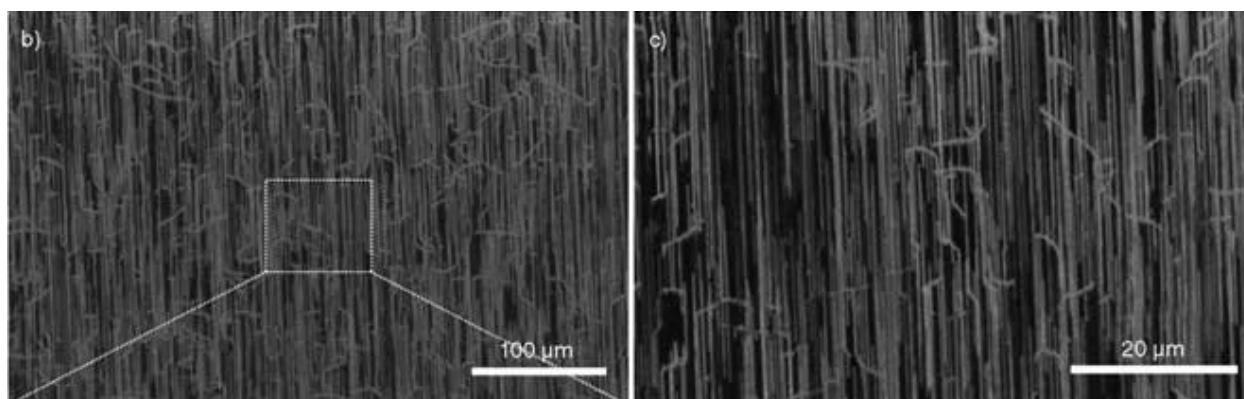


Figure 2.6 Croissance de SWCNTs par CVD sur un substrat monocristallin de quartz mal coupé. Reproduit et adapté avec permission de John Wiley and Sons [67] © 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, D-69451 Weinheim.

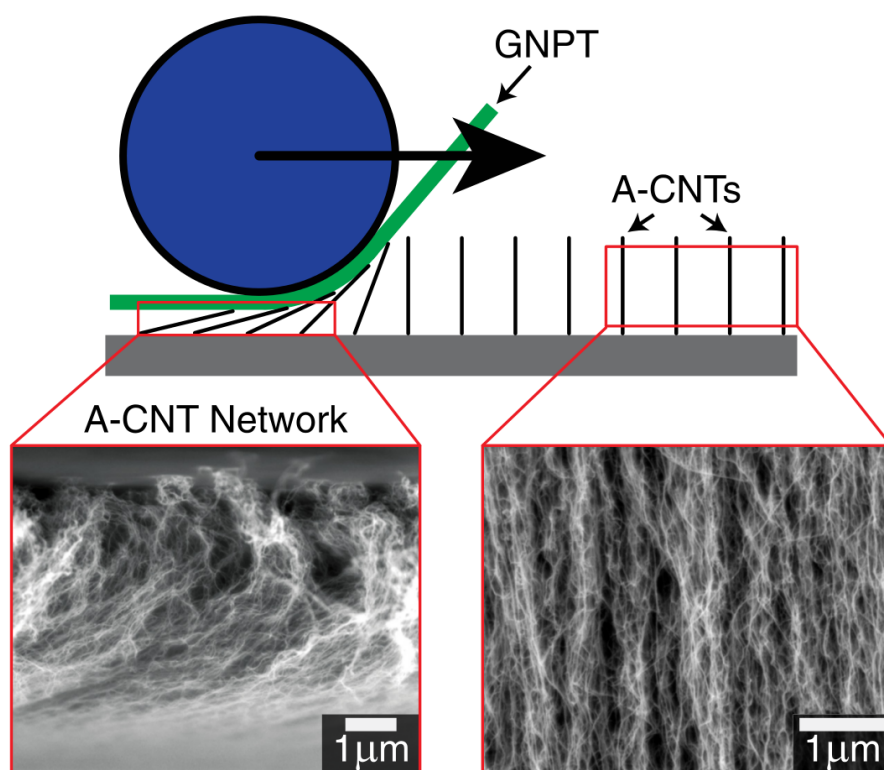


Figure 2.7 Aplatissement d'une forêt de CNTs à l'aide d'un rouleau et d'une couche de téflon certifié non poreux (GNPT, *Guaranteed Nonporous Teflon*). Reproduit avec permission [39] © 2015 AIP Publishing LLC.

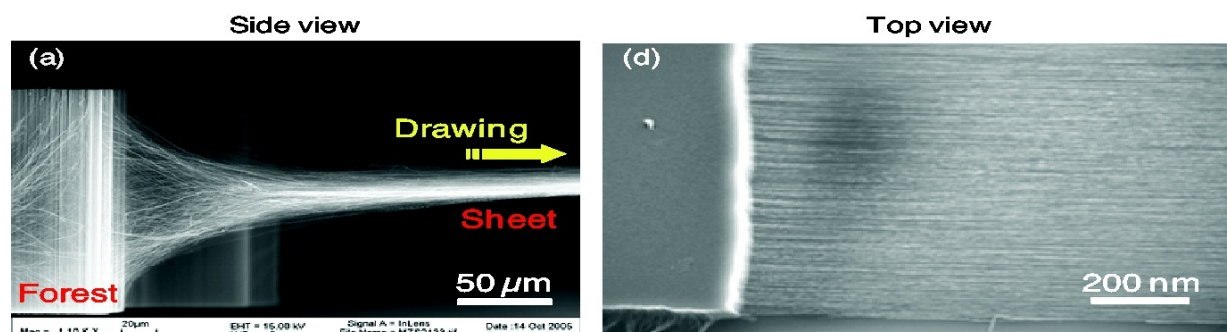


Figure 2.8 Création d'une mince feuille de CNTs à partir d'une forêt. À gauche : vue de côté. À droite : vue de dessus. Dans les deux photos, la forêt se trouve à gauche et la mince feuille se trouve à droite. La feuille se crée lorsque l'on tire sur les CNTs de la forêt. Reproduit avec permission de Zhang et Baughman [71] © 2011 Zhang et Baughman.

2.2.1.2 Voie humide

Le procédé de traitement par voie humide est principalement basé sur l'utilisation d'encre de CNTs synthétisés par arc électrique ou par ablation laser. L'arc électrique consiste à utiliser deux tiges en graphite de haute pureté dopées avec des particules catalytiques métalliques. Les tiges sont utilisées en tant qu'anode et cathode dans une cavité à atmosphère contrôlée. Avec une mise sous tension, l'anode est consommée et il y a formation de dépôts contenant des SWCNTs sur la cathode [72]. L'ablation laser quant à elle consiste à utiliser un laser pour vaporiser une cible de graphite maintenue dans un four avec une atmosphère contrôlée. La suie produite par l'ablation de la cible est déplacée par un flux de gaz inerte et va ensuite se déposer sur un collecteur de cuivre refroidi. Cette suie est composée de 15 à 50% de SWCNTs et ne contient aucun MWCNT [73]. Dans les deux cas, les dépôts doivent être purifiés pour ne garder que les CNTs et ceux-ci doivent être dissous dans une solution. Les CNTs doivent alors être dispersés dans la solution, car ils tendent à s'agréger ensemble. Trois principales approches sont possibles pour les disperser : dissoudre les CNTs directement dans un solvant, dissoudre les CNTs dans un milieu aqueux puis ajouter des agents dispersants, ou encore ajouter des groupes fonctionnels à la surface des CNTs pour faciliter leur attraction au solvant [2].

Une fois la solution prête, on peut passer à la fabrication des films. La technique la plus simple est de faire écouler la solution de CNTs à travers un filtre poreux. Suite à un rinçage pour enlever la présence de solvant, il est possible d'utiliser tel quel le film ainsi créé. Si un autre substrat est désiré, on peut dissoudre le filtre poreux sur celui-ci [74] ou bien utiliser une technique d'étampage [75]. La technique du filtre poreux ne permet toutefois que de créer

des films à petite échelle. D'autres techniques de déposition utilisant de l'encre se font aussi à cette échelle : revêtement par vaporisation, revêtement par centrifugation, revêtement par trempage et tirage par tige de Mayer [2]. Pour une utilisation à grande échelle et commerciale des films transparents de CNTs, il faut se tourner vers la technique de rouleau-à-rouleau (*roll-to-roll processing*).

Pour obtenir des réseaux alignés par voie humide, il est généralement nécessaire d'agir sur les CNTs en suspension dans la solution avant ou pendant l'application sur substrat. Il est possible d'aligner les CNTs dans la solution en utilisant un champ électrique [76], un champ magnétique [77] ou des ondes acoustiques de surface [78].

2.2.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques d'un réseau proviennent principalement des propriétés des CNTs individuels et des types de jonctions formées entre les tubes. Nous avons déjà abordé précédemment les propriétés des CNTs. Pour ce qui est des types de jonctions, ceux-ci dépendent de la chiralité des CNTs. Comme mentionné à la section 2.1.1, un nanotube peut être métallique (M) ou semi-conducteur (S). Les jonctions possibles entre deux nanotubes sont alors de type MM, MS ou SS. La jonction MM est une jonction tunnel dont la résistance est d'environ 100 à 300 k Ω . La jonction SS est du même type que la MM, mais étant donné la bande interdite, la probabilité de passage d'un électron est plus faible. Leur résistance de contact peut varier de quelques centaines de k Ω à quelques M Ω . Le cas de la jonction MS est plus complexe. La barrière tunnel est toujours présente, mais il y a aussi une barrière de Schottky. La résistance, normalement constante, varie alors non-linéairement en fonction du voltage appliqué. Dans le cas d'un réseau de CNTs, ce voltage sera assez bas, de l'ordre de quelques mV. Dans ce cas, la résistance d'une jonction MS est relativement constante et vaut quelques dizaines de M Ω [79]. Il est important de noter que ces résistances peuvent être grandement affectées par la température [80, 81], leur positionnement un à l'autre (bout-à-bout, parallèles, croisés) [82, 83] et la distance séparant les CNTs [83]. La résistance supérieure des jonctions MS fait en sorte que les CNTs semi-conducteurs contribuent très peu à la conductivité des réseaux. Dans des réseaux intrinsèques et non-dopés, la percolation électrique est donc surtout assurée par les CNTs métalliques [10].

2.3 Simulation numérique de réseaux percolatifs

Avec toutes les techniques de synthèse et les différents mélanges de CNTs réalisables, analyser toutes les combinaisons de réseaux possibles est une tâche considérable. Les études sur ce type de système découlent historiquement de la théorie de la percolation et se sont principalement basées sur les articles de Kirkpatrick [84], de Pike et Seager [85] ainsi que de Stauffer [86].

Les modèles mathématiques pour une étude analytique de ce type de système dépendent en général que de quelques paramètres et permettent seulement de connaître quelques propriétés des réseaux. La simulation numérique à l'aide de la méthode Monte-Carlo est une approche flexible qui permet d'analyser rapidement une très grande variété de réseaux potentiels.

L'approche la plus simple est de représenter les réseaux de CNTs par une structure bidimensionnelle désordonnée de rectangles. La première analyse numérique de ce type de réseau remonte à Pike et Seager en 1974 [85]. Une décennie plus tard, Balberg, Binenbaum et Wagner [87] étendent l'analyse à des réseaux tridimensionnels constitués de sphérocyindres (cylindre dont les bouts sont composés d'une demi-sphère) à orientation aléatoire, représentation plus proche de la structure réelle des réseaux synthétisés expérimentalement.

Les premières simulations incluant des objets plus complexes que des segments droits, tels que des courbes, ont été effectuées pour des réseaux bidimensionnels par Yi, Berhan et Sastry en 2004 [88] et des réseaux tridimensionnels deux ans plus tard par Dalmas *et al.* [89]

Toutes ces études se concentrent principalement sur le seuil de percolation des réseaux qui semble être défini différemment selon les études. Néanmoins, le concept central reste le même. Lorsque des objets placés dans un réseau se touchent, ils forment une grappe (*cluster*). Lorsqu'une grappe touche d'un côté à l'autre de l'espace où les objets sont placés, il y a percolation. Lors d'une étude analytique ou numérique, ce seuil de percolation est désigné comme étant la fraction volumique critique ϕ_C , soit la fraction du volume du réseau occupé par les objets au moment de la percolation. Dans un réseau de taille infinie, aucun échantillon ne devrait percoler sous le seuil de percolation et tous les échantillons devraient percoler au-dessus de cette valeur. La probabilité qu'un réseau percole en fonction de la fraction volumique des objets est donc une fonction Heaviside centrée au seuil de percolation. Toutefois, avec un réseau fini, le pourcentage d'échantillons percolant en fonction de la fraction volumique ressemble plutôt à une fonction sigmoïde [90]. Expérimentalement, le seuil de percolation est identifié par la fraction de la masse des CNTs dans le réseau. Dans le cas des SWCNTs, la fraction volumique et massique des CNTs peuvent être assumées comme équivalentes [91]. Un exemple de réseau percolatif bidimensionnel est présenté à la figure 2.9. Les côtés noirs représentent des électrodes et les segments représentent des nanotubes. Le courant ne peut

passer qu'à travers des nanotubes en contact. On a donc dans cette figure que les segments rouges ne participent pas à la conduction électrique et les segments verts représentent une grappe conductrice.

Une loi de puissance provenant de la théorie de la percolation est généralement utilisée pour décrire la dépendance de la conductivité électrique σ près du seuil de percolation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\phi - \phi_C)^t \quad (2.4)$$

où σ_0 est une constante de réseau, ϕ est la fraction volumique des CNTs dans le réseau et t est l'exposant critique qui décrit la dimensionnalité du réseau. Selon la théorie de la percolation, $t \approx 1.33$ pour un réseau percolatif bidimensionnel et $t \approx 2$ pour un réseau tridimensionnel [86]. Expérimentalement, t vaut généralement entre 1.33 et 4 avec une majorité proche de 2 [91]. Après l'analyse de 147 résultats expérimentaux sur la percolation électrique de réseaux de CNT publié dans 100 articles, Bauhofer et Kovacs [91] n'ont trouvé aucun lien entre t et quelconque paramètre des réseaux. Pour sa part, la valeur expérimentale de ϕ_C varie énormément. La fraction massique critique varie de 10^{-5} à 10^{-1} , soit quatre ordres de grandeur de différence [91].

L'influence de nombreux paramètres sur le seuil de percolation et sur la conductivité des réseaux a été étudiée. Parmi les paramètres, on peut nommer entre autres l'interpénétrabilité des objets [12, 87, 92, 93, 94], leur métallicité [10, 95], leur rapport d'aspect [12, 88, 89, 96], leur alignement [11, 12, 96, 97], leur tortuosité [88, 89, 92] et leur géométrie [14, 98]. Il est à noter que selon les articles, les paramètres sont parfois considérés comme une valeur constante ou comme une distribution de probabilité. Certaines études se concentrent plus particulièrement sur l'influence de différentes distributions de probabilité [11, 99].

L'interpénétrabilité des objets est un concept utilisé lors de la modélisation analytique ou numérique d'un réseau pour tenir compte de la déformation des CNTs lors de leurs contacts et du volume inaccessible par leur présence. La paramétrisation de ce concept se fait à l'aide de la rigidité de coeur. Cette rigidité représente le ratio τ entre le rayon impénétrable d'un objet et son rayon total. Ce paramètre a comme but de rendre les modèles plus réalistes. En général, plus τ est élevé, plus le seuil de percolation diminue.

Comme discuté précédemment (voir section 2.1.1), un tiers des CNTs sont théoriquement métalliques et deux tiers sont semi-conducteurs. Il existe toutefois des techniques de purification pour obtenir des réseaux ayant des ratios différents [10, 95]. La percolation électrique de réseaux non dopés contenant des CNTs métalliques et semi-conducteurs se fait par l'entremise des CNTs métalliques [10]. Cela est cohérent avec les propriétés électriques des CNTs

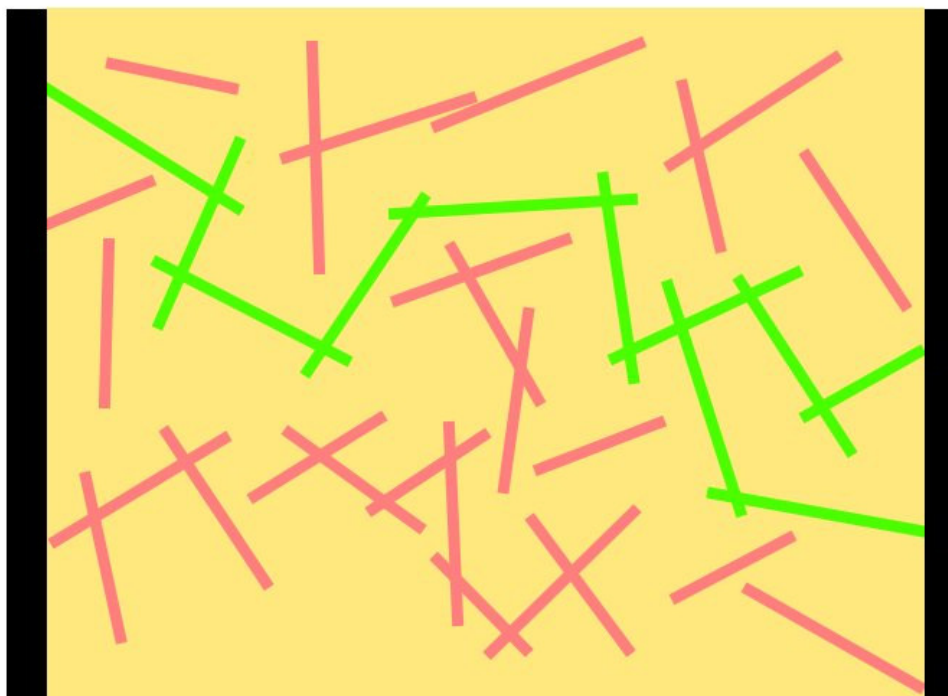


Figure 2.9 Exemple de réseau percolatif. Les côtés noirs représentent des électrodes, les segments rouges représentent des nanotubes ne contribuant pas à la percolation et les segments verts représentent des nanotubes contribuant à la percolation du système. © 2017 Julian Falardeau.

en contact, tel que discuté à la section 2.2.2.

Le rapport d'aspect ξ est l'un des paramètres les plus étudiés. Lorsque les CNTs sont modélisés comme des objets droits, l'exposant critique t est proportionnel à ξ et le seuil de percolation des réseaux est inversement proportionnel à ξ tel que montré à la figure 2.10. L'approximation que les CNTs sont des objets droits permet de simplifier les modèles et de faciliter les calculs. Certaines études se concentrent toutefois sur l'impact de différentes géométries d'objets dans les simulations.

Plusieurs formes d'objets ont été étudiées dans la littérature, soit des objets tortueux et des objets courbes [88, 89, 92]. On définit ici les objets tortueux comme étant des objets avec plusieurs courbures aléatoires non préférentiels dans une direction donnée. Leurs formes rappellent celles des spaghettis cuits. Nous ferons référence à ceux-ci comme étant des serpents. On définit ensuite les objets courbes comme des objets avec une courbure préférentielle,

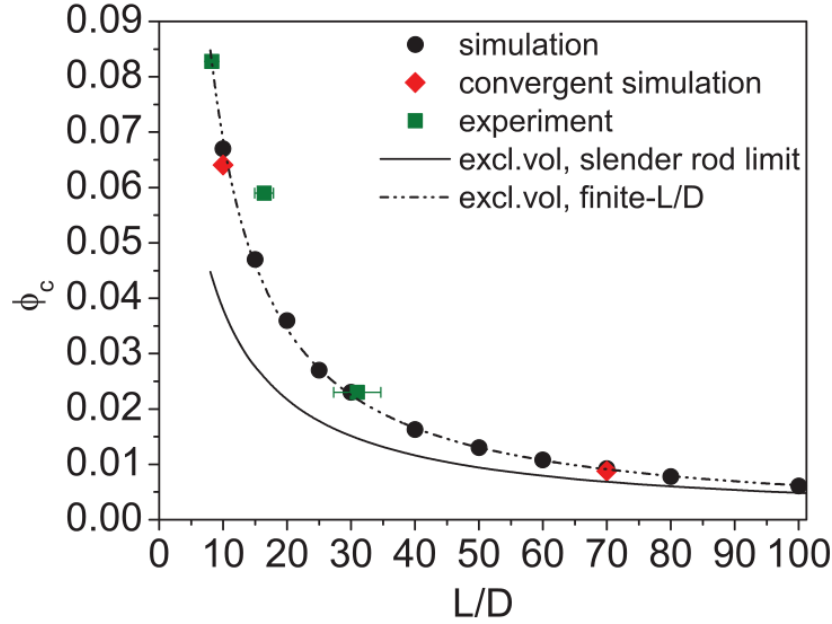


Figure 2.10 Seuil de percolation en fonction du rapport d'aspect. Des résultats numériques (points et losanges) et théoriques (ligne pleine et pointillée) comparés à des résultats expérimentaux (carrés). Reproduit avec permission de Mutiso *et al.* [99] © 2017 American Physical Society.

souvent fixe. Ils prennent la forme de "C", de demi-sinus, de broches, de coudes, etc. La paramétrisation de la tortuosité ou de la courbure des objets dépend de la géométrie de ceux-ci et du type de modélisation utilisé. Les différentes métriques utilisées pour décrire ces objets rendent parfois difficile une comparaison des résultats. Néanmoins, l'utilisation du concept de rapport d'aspect effectif ξ_{eff} permet en général une comparaison plus globale. Plus ξ_{eff}/ξ est petit, plus un objet est tortueux ou courbé.

Lors de simulations numériques, plusieurs tendances ont été observées par rapport à la courbure des objets dans des réseaux. Avec différents objets courbes dans un réseau bidimensionnel isotrope en orientation, Yi, Berhan et Sastry [88] concluent que le seuil de percolation augmente de manière monotone en fonction de la courbure, soit inversement proportionnel à ξ_{eff} . Ma et Gao [98] obtiennent ce même résultat avec des réseaux tridimensionnels. Ils démontrent en plus que ξ a un impact plus important sur le seuil de percolation que la courbure. Ils remarquent aussi que la conduction des réseaux diminue lorsque la courbure des objets augmente. Dalmas *et al.* [89] obtiennent essentiellement les mêmes résultats avec des serpentins avec réseau semblable à celui que Ma et Gao ont considéré.

L'alignement des CNTs dans les réseaux est un autre paramètre intéressant à explorer dans la quête à la diminution du seuil de percolation et à l'augmentation de la conductivité des

réseaux. Ici, la conduction des réseaux alignés sera toujours mesurée entre deux côtés parallèles (électrodes) du réseau. Les objets sont orientés perpendiculairement aux électrodes. On mesure l'alignement des réseaux grâce à la déviation des CNTs par rapport à l'orientation principale. Chacun des CNTs peut avoir une déviation différente et ces déviations mises ensemble forment une distribution statistique. L'alignement du réseau est souvent défini comme étant la largeur à mi-hauteur de cette distribution pour les résultats expérimentaux et l'angle de déviation maximale θ_m de cette distribution pour les résultats numériques. Plus la déviation tend vers zéro, plus les objets sont alignés dans une direction. Un réseau avec une déviation nulle est parfaitement aligné dans une direction. Plus la déviation tend vers 90° , plus le réseau est désordonné. Lorsqu'un réseau a une déviation de 90° , il est isotrope. En 2005, Du, Fischer et Winey [96] étudient expérimentalement l'effet de différents alignements de CNTs en fonction de la fraction massique. Ils concluent qu'il existe une déviation critique non triviale pour lequel la conductivité des réseaux est maximale et que cette déviation critique varie en fonction de la fraction massique des CNTs (voir figure 2.11a). La présence d'une conductivité maximale pour un certain alignement partiel est confirmée numériquement par Bao *et al.* [100] ainsi que par Gong, Zhu et Meguid [101]. Toutefois, ces deux études trouvent que la déviation critique diminue en fonction de la fraction volumique des objets tel qu'à la figure 2.11b. Gong, Zhu et Meguid montrent aussi que le rapport d'aspect des objets a un faible impact sur l'alignement critique. Expérimentalement, Lee *et al.* [39] ont comme résultat que la conductivité est proportionnelle à l'alignement avec des réseaux formés de longs CNTs tortueux ($\xi_{eff} \approx 37500$). Dans cette étude, la plus haute conductivité est atteinte avec un réseau parfaitement aligné (déviations de 0°).

Eken *et al.* [14] est l'une des premières équipes à avoir étudié l'effet combiné de la courbure et de l'alignement d'objets représentant des CNTs dans un réseau tridimensionnel. Leurs objets sont des courbes légèrement hélicoïdales formées de segments reliés par des forces de cohésion leur permettant d'être déformés. Leur alignement se fait par un flux de cisaillement (*shear flow*) perpendiculaire aux électrodes. Il existe dans ce réseau une force de cohésion entre les objets permettant l'agglomération de ceux-ci. Leurs réseaux isotropiques donnent le même résultat que les autres études de réseaux avec objets courbes : le seuil de percolation augmente avec la courbure. Toutefois, après alignement des objets grâce à l'application du flux de cisaillement, la tendance s'inverse. Le seuil de percolation diminue avec la courbure ! Ces résultats sont visibles à la figure 2.12. Eken *et al.* concluent que cette tendance provient de la dynamique d'agglomération lors du flux de cisaillement. On remarque aussi que la conductivité des réseaux augmente avec la courbure, fait non mentionné dans leur conclusion. Le travail laisse plusieurs questionnements en suspens. Est-ce que le seuil de percolation diminue infiniment avec l'augmentation de la courbure des objets ? On peut présumer qu'il

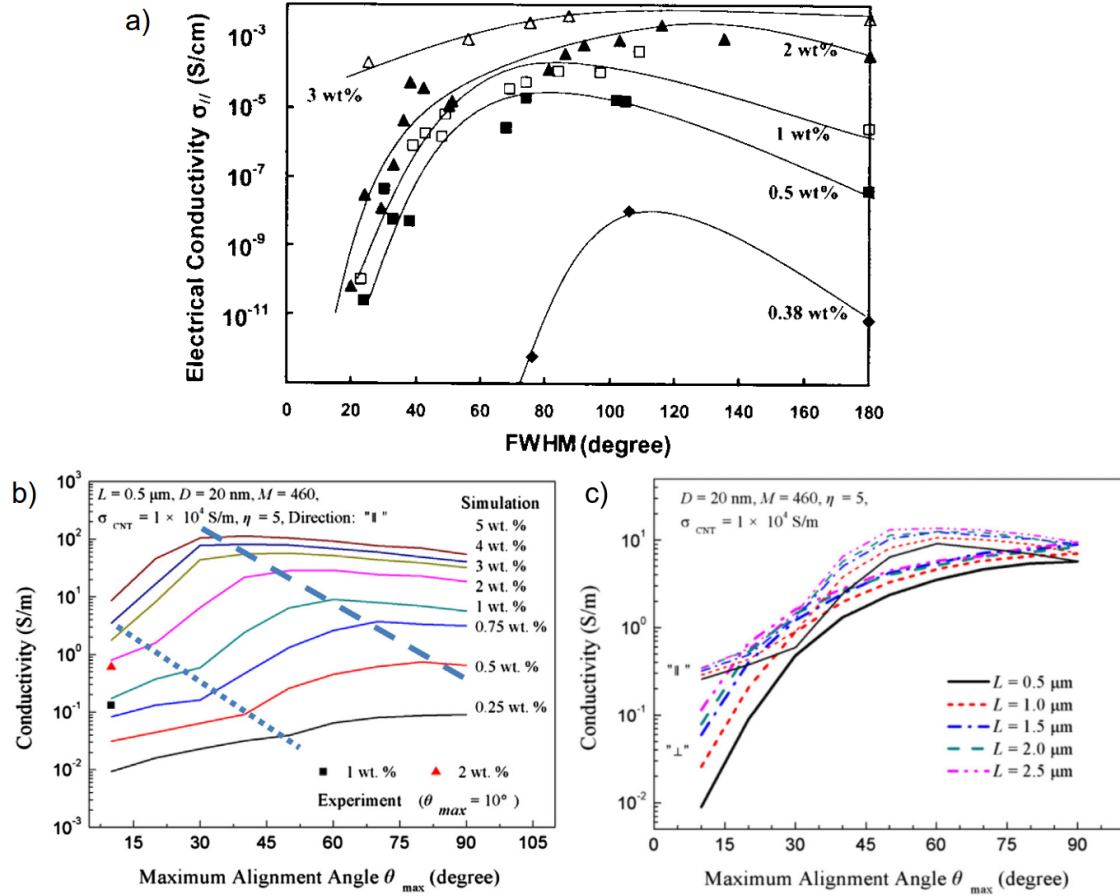


Figure 2.11 Conduction électrique en fonction de la déviation pour a) différentes fractions massiques expérimentales [96], b) différentes fractions volumiques numériques [101], c) différents rapports d'aspect numériques [101]. Reproduit avec la permission de Du *et al.* [96] © 2005 American Physical Society. Reproduit et adapté avec la permission de Gong *et al.* [101] © 2014 Elsevier Ltd.

existe une courbure critique qui minimise le seuil de percolation. Le même questionnement s'applique à la conductivité. Un seul type d'alignement est analysé dans cette étude. Quel serait l'impact de différents alignements ? Y a-t-il encore un alignement critique maximisant la conductivité avec des objets courbes ? Quel serait l'effet d'un réseau combinant une courbure et un alignement critique ? Quels effets la variation du volume occupé par les CNTs aurait-elle sur ces valeurs critiques ? Plusieurs questions qui méritent une étude plus approfondie du sujet.

L'inversion de tendance inattendue obtenue par Eken *et al.* démontre la pertinence d'explorer des systèmes dont on varie plusieurs paramètres en même temps. La quantité considérable de paramètres rend difficile la possibilité de tirer une conclusion universelle sur l'impact de

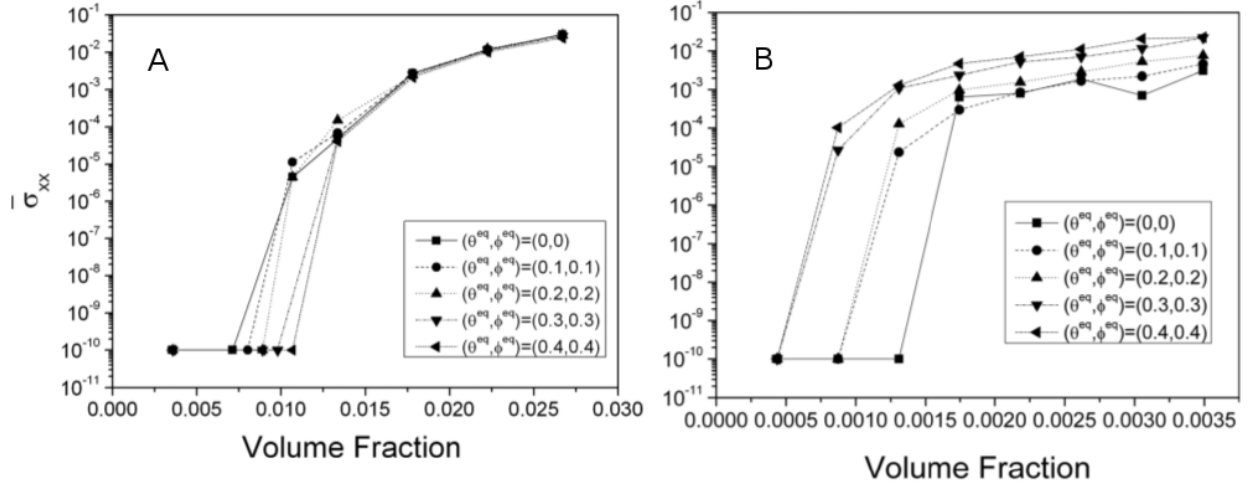


Figure 2.12 Conductivité adimensionnelle en fonction de la fraction volumique pour A) des réseaux à alignement aléatoire et B) des réseaux alignés après l'application d'un flux [14]. Les réseaux sont constitués d'objets hélicoïdaux composés de plusieurs segments droits. θ^{eq} est l'angle de torsion entre chaque segment et ϕ^{eq} est l'angle de courbure entre chaque segment. On voit en A) que pour des réseaux à alignement aléatoire, le seuil de percolation est inversement proportionnel à la courbure et la conductivité varie peu en fonction de la courbure. Avec les réseaux alignés en B), la conductivité et le seuil de percolation sont clairement proportionnels à la courbure des éléments. Reproduit avec la permission de Eken *et al.* [14] © 2011 American Institute of Physics.

chacun des paramètres. L'influence de chacun des paramètres est fortement intriquée entre eux. Il est important de noter le contexte de chacun des résultats et de questionner l'étendue de leur application.

Selon nous, si nous pouvions répondre à la question qui concerne la courbure des objets dans les réseaux alignés, ceci pourrait contribuer à comprendre davantage l'influence des défauts structuraux sur les propriétés électriques des réseaux de CNTs.

CHAPITRE 3 ALGORITHME RPH-HPN

3.1 Vue d'ensemble

La simulation numérique de réseaux de CNTs nécessite l'utilisation de plusieurs paramètres structuraux et électriques. Pour simuler des réseaux le plus réaliste possible, nous avons besoin d'un algorithme avec lequel certains de ces paramètres sont représentés par des distributions de probabilité. Simuler des réseaux avec chacune des combinaisons possibles de paramètres demanderait beaucoup trop de ressources computationnelles. Pour obtenir des résultats en un temps acceptable, l'algorithme peut exploiter la méthode de Monte-Carlo. Pour réussir à obtenir nos résultats, nous avons aussi besoin d'un algorithme pouvant disposer des objets pouvant être courbés et disposés selon une déviation donnée. L'algorithme Réseau Percolatif Hybride - Hybrid Percolative Network (RPN-HPN), développé par L.-P. Simoneau répond à tous ces critères. Cet outil numérique fut développé due à l'absence d'outils semblables avec un tel degré de flexibilité dans les paramètres définissant les systèmes.

L'algorithme RPN-HPN a comme but de modéliser à partir de différents paramètres des réseaux électriques percolatifs pouvant être composés de différents objets géométriques à résistance de contact contrôlables, tel que des sphères, des bâtonnets, des fagôts de bâtonnets, des serpentins et des courbes. Mise à part les sphères, ces objets représentent tous des CNTs. Le déroulement de l'algorithme est simple. Il revient à placer des objets à l'intérieur d'un certain volume dont deux des extrémités sont définies comme des électrodes. Il y a par la suite analyse de la connectivité des électrodes par l'entremise des objets du réseau qui sont en contact entre eux.

Nous utilisons des paramètres pour modéliser les aspects physiques des réseaux et des objets, ainsi que des conditions pour modifier les particularités de calcul de l'algorithme. Pour rendre les réseaux le plus réaliste possible, plusieurs paramètres sont représentés par une distribution de probabilité plutôt qu'une valeur finie. Cela signifie que deux réseaux avec les mêmes paramètres d'entrée n'auront pas nécessairement les mêmes caractéristiques de réseau tels que la conductivité ou le seuil de percolation. En fait, pour chaque point de données il existe une infinité de réseaux possibles. C'est pour cette raison que pour chaque point de données, l'algorithme utilise la valeur moyenne des caractéristiques d'un ensemble d'échantillons Monte-Carlo (ϵ) ayant les mêmes paramètres et conditions d'entrée.

Les paramètres représentés par une distribution de probabilité contrôlent les dimensions des objets, leur disposition et leur alignement dans un réseau, la disposition de leur segments

entre eux, leur métallicité ainsi que la résistance de contact entre les objets de différentes métallicités. Parmi les paramètres qui ne sont pas une distribution de probabilité, il y a l’interpénétrabilité des objets, la quantité de chaque type d’objets et la tension électrique appliquée entre les deux électrodes choisis à partir de conditions expérimentales connues [102] et de résultats numériques [103]. Les dimensions x , y et z du réseau définissent l’espace où les objets pourront être placés. Les extrémités en x font office d’électrodes.

L’ajout des objets au réseau se fait un à un. Les caractéristiques structurales des objets du réseau, soient leur position, leur alignement par rapport au réseau, la disposition de leurs segments et la gestion des contacts, sont expliquées aux sections 3.2 et 3.3. Lorsqu’un objet est ajouté, il est possible que le réseau percole. L’analyse de la percolation est abordée à la section 3.4. Une fois les objets disposés, il y a résolution du réseau électrique (section 3.5). Pour un point de données, on réitère le positionnement des objets et la résolution du système électrique ϵ fois, puis on calcule la moyenne et l’écart-type de la valeur des caractéristiques de réseau. Celles-ci sont la conductivité électrique, le seuil de percolation, la taille des grappes (*clusters*) et le nombre de contacts. La figure 3.1 résume le tout en un organigramme.

Puisque chacun des échantillons Monte-Carlo d’un point de données sont indépendants les uns des autres, il est possible de paralléliser les calculs sur plusieurs processeurs d’un ordinateur parallèle. Ceci permet d’augmenter la quantité d’échantillons calculés dans un temps raisonnable et d’avoir des résultats statistiquement plus représentatifs.

3.2 Génération et disposition des objets du réseau

Lors de la génération d’un objet du réseau, ses propriétés sont fixées à partir de certains des paramètres d’entrée qui sont généralement décrits par des distributions de probabilité. Les paramètres pour un bâtonnet sont le rayon, la longueur, l’orientation dans le plan xy et xz et la métallicité de l’objet (métal ou semi-conducteur).

Tel qu’expliqué précédemment (voir section 2.2.2), la résistance de contact entre CNT varie grandement selon leur métallicité. Nous avons utilisé le fait, comme démontré numériquement par Simoneau *et al.* [11], qu’il est possible de simuler des réseaux de CNTs de manière réaliste en utilisant une valeur fixe de la résistance des contacts métal–métal et une valeur de conductance nulle pour les autres types de contact (métal–semi-conducteur, semi-conducteur–semi-conducteur), donc une résistance de contact infinie.

La représentation dans l’espace des objets est un point névralgique de l’algorithme RPH. Les contacts entre objets sont définis par la disposition spatiale de ceux-ci. La disposition spatiale des objets a donc un impact direct sur les résultats finaux. Le type de représentation

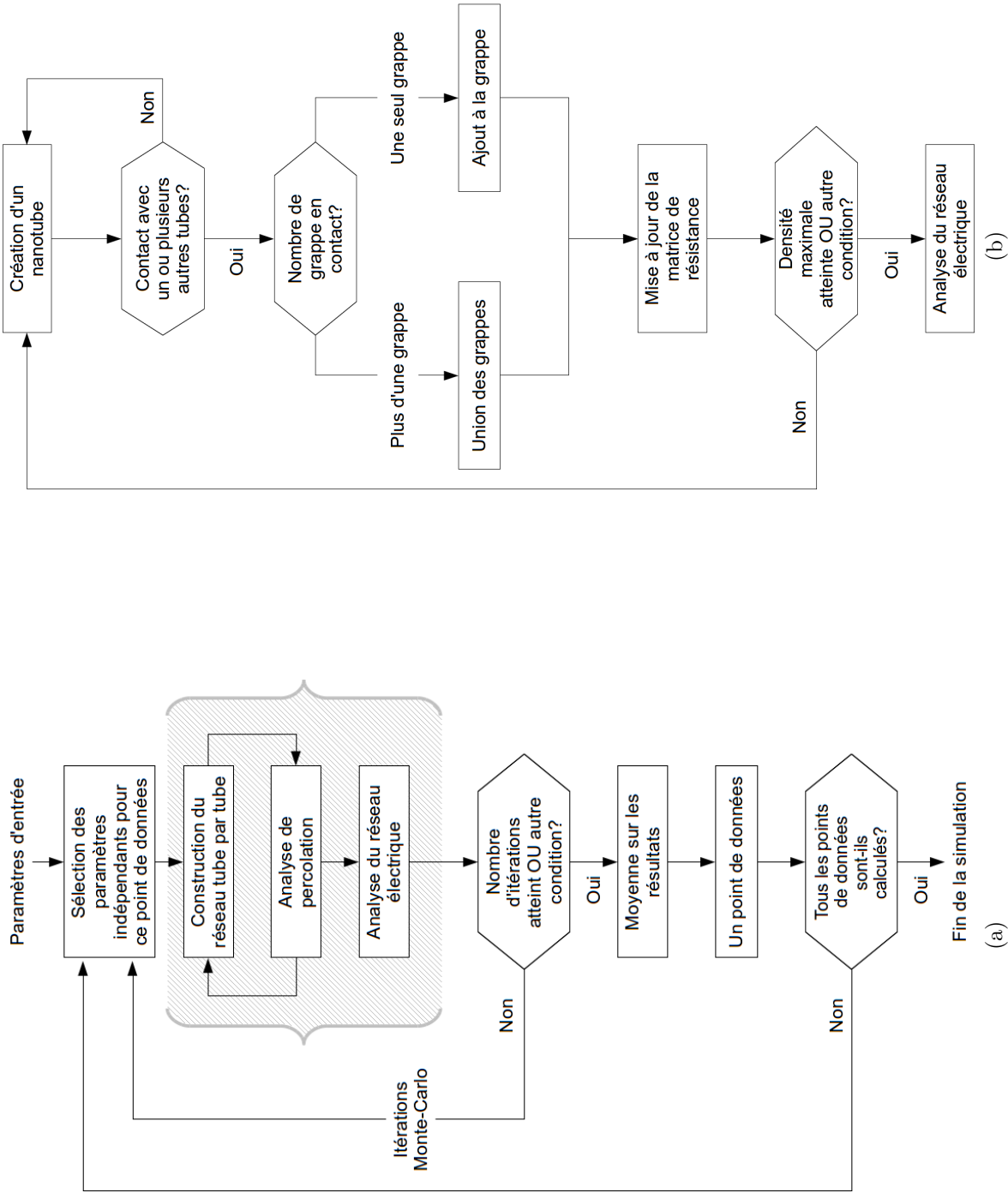


Figure 3.1 Processus de calcul de l'algorithme RPH. Le processus complet se trouve dans l'organigramme de gauche. La partie hachurée de celui-ci est explicitée dans l'organigramme de droite. Reproduction avec permission de Louis-Philippe Simoneau [103] © 2015 Louis-Philippe Simoneau.

spatiale a aussi un effet majeur sur la quantité de ressources computationnelles nécessaires aux simulations.

Dans les simulations en trois dimensions, les objets du réseau sont des CNTs qui sont représentés par des tubes avec des extrémités sphériques dont la partie sphérique est un simple point avec un rayon donné. Seulement quatre nombres sont nécessaires pour stocker la position de la sphère, les coordonnées en x , y et z ainsi que son rayon. La partie cylindrique est pour sa part définie par deux points dans l'espace (position des centres sphériques) et du rayon (le même que les sphères). Seulement sept nombres sont donc nécessaires pour localiser un bâtonnet dans le réseau. Visuellement, ce bâtonnet peut être vu comme deux sphères centrées sur les points avec un cylindre de même rayon les reliant. L'espace où il peut entrer en contact avec d'autres objets est tout endroit dont la distance est inférieure au rayon par rapport au segment reliant les deux points du bâtonnet. Les serpentins et les courbes sont essentiellement des bâtonnets, nommés alors segments, mis bout à bout. Pour un serpent, les segments sont mis bout à bout selon certains angles dont la valeur est déterminée par des distributions de probabilité. Pour un objet courbe, les segments sont disposés dans un même plan selon un angle α et β prédéterminé (voir figure 3.2).

Parmi les paramètres de l'objet courbe (figure 3.2), on doit ajouter à ceux énumérés précédemment l'angle δ de la courbure autour de son orientation, le nombre de segments (N) et la courbure (C). Ces deux derniers paramètres ne sont toutefois pas des distributions de probabilité. La courbure C est définie ici comme le rapport entre la longueur totale (L_t) de l'objet, soit la somme de la longueur de chacun de ses segments, et la longueur effective (L_{eff}), c'est-à-dire la distance directe entre les deux extrémités de l'objet.

Chaque point de données se fait avec un C fixe. On doit alors connaître la valeur de α et β pour générer un objet courbe. La génération des segments d'une courbe se fait premièrement dans le plan xy . Soit α l'angle de déviation aux extrémités par rapport à l'orientation de l'objet et β l'angle de déviation entre chaque segment (voir figure 3.2). On veut alors que :

$$\begin{aligned} L_{eff} &= \frac{L_t}{N} \left(2 \cos(\alpha) + \sum_{i=1}^{N-1} \cos(\alpha - i\beta) \right) \\ \frac{1}{C} &= \frac{1}{N} \left(2 \cos(\alpha) + \sum_{i=1}^{N-1} \cos(\alpha - i\beta) \right) \end{aligned} \tag{3.1}$$

En sachant que la somme des angles intérieurs doit donner $\pi(N - 1)$ radians, on a que :

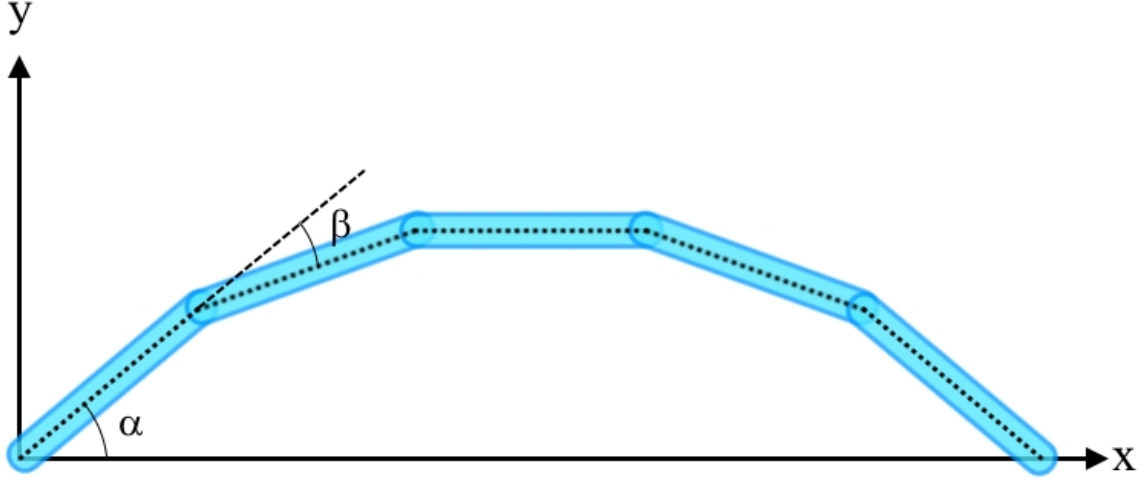


Figure 3.2 Représentation d'un objet courbe

$$\begin{aligned}
 \pi(N-1) &= 2\alpha + \sum_{i=1}^{N-1} (\pi - \beta) \\
 \pi(N-1) &= 2\alpha + (N-1)(\pi - \beta) \\
 \alpha &= \beta \frac{(N-1)}{2}
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Pour obtenir la courbure voulue en connaissant N , il faut donc isoler α ou β dans l'éq. 3.1. Cette tâche devient rapidement complexe lorsque N devient grand. Toutefois, on peut écrire un simple algorithme qui permet d'approximer cette valeur avec une précision donnée pour n'importe quel N . L'algorithme permet aussi de générer des objets courbes dont les segments ne sont pas de tous de la même longueur. L'équation 3.1 et l'algorithme permettant d'approximer β sont modifiés en conséquence.

Après que les paramètres de l'objet courbe aient été définies, on calcule la disposition de chacun des segments constituant celui-ci et il est ensuite centré à une position aléatoire à l'intérieur des dimensions prescrites pour le réseau. On détermine par la suite si celui-ci est en contact soit avec d'autres objets ou soit avec une des électrodes.

3.3 Contacts entre objets du réseau

La détection des contacts se fait par une simple analyse vectorielle. Chaque bâtonnet (ou segment¹) est composé de deux points (début et fin) conservés en mémoire. Le réseau est pour sa part divisé en cellules dans le plan xy qui ont comme mesure de côté la plus grande valeur permise par les distributions des dimensions des objets. Si un objet est formé de segments, c'est la dimension maximale de ceux-ci qui est utilisée. Lorsqu'un bâtonnet est créé à l'intérieur d'une cellule, l'identification de ce dernier lui est assignée. Selon la disposition du bâtonnet, celui-ci peut être assigné jusqu'à quatre cellules (voir figure 3.3).

Ensuite, on recherche si d'autres objets font parties de cette ou ces cellules. Si c'est le cas, il y a analyse de contact. Cette division de l'espace permet un gain notable en temps de calcul. Au lieu de devoir vérifier s'il y a un contact entre chacun des objets du réseau, on ne fait que considérer ceux qui sont à une distance accessible de l'objet en question.

L'analyse de contact consiste premièrement à déterminer la plus petite distance entre les objets. Le bâtonnet est représenté par un vecteur passant par ses deux extrémités. Si l'autre objet présent est une électrode, celui-ci est représenté comme un plan à l'intérieur des quatre coins du réseau qu'il occupe. La méthode mathématique employée dans l'analyse de contact se base principalement sur l'ouvrage *Collision Detection* de Christer Ericson [104]. Cette méthode consiste essentiellement à appliquer numériquement l'analyse vectorielle avec le minimum de calculs possibles pour optimiser la vitesse des simulations.

Si les vecteurs ou les plans se croisent, il y a contact si cela se passe à l'intérieur de leurs délimitations. Si le contact est à l'extérieur de leurs délimitations ou si les objets ne se croisent pas, on soustrait à la plus petite distance les séparant la somme de leur rayon (nul pour l'électrode). Cela se résume à regarder si les objets s'interpénètrent. Si cela est le cas, il y a donc contact entre les deux objets. Après qu'un contact soit détecté, il y a analyse du système percolatif que nous présenterons dans la prochaine section.

Si l'interpénétrabilité des objets est activée, l'algorithme passe par des étapes supplémentaires pour bien simuler les contacts. Le paramètre de rigidité de coeur τ est le rapport entre le rayon impénétrable et le rayon total d'un bâtonnet. Si la distance d entre deux objets en contact est inférieure à la somme s des rayons impénétrables, le dernier objet ayant été généré est translaté perpendiculairement par rapport à l'autre objet en contact de manière à ce que $d = s$. Après cette translation, on recommence le processus d'analyse des contacts. S'il y a encore contact, on réitère un nombre donné de fois le processus. Si ce nombre est atteint,

1. Chaque mention de bâtonnet dans cette section doit être considérée comme la mention de segment lorsqu'on veut interpréter l'analyse de serpent et d'objet courbe.

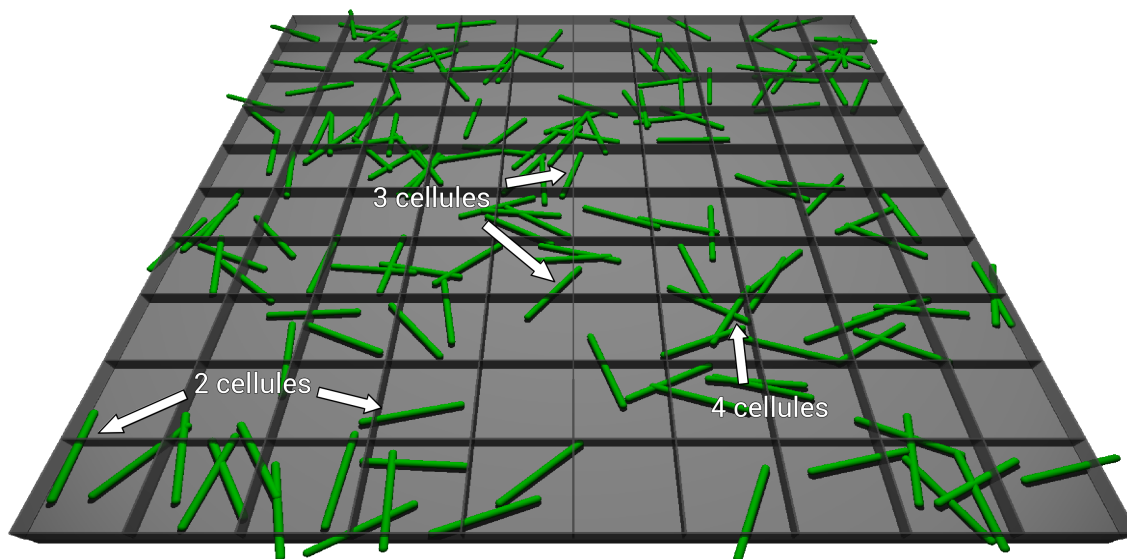


Figure 3.3 Exemple du quadrillage utilisé lors de la détection des contacts entre tubes. Reproduction avec permission de Louis-Philippe Simoneau [103] © 2015 Louis-Philippe Simoneau.

l'utilisateur en est informé et l'ajout d'objets dans le réseau s'arrête. Lorsque ceci est le cas ou bien lorsque tous les objets sont générés, on passe à la résolution du système électrique qui consiste à déterminer le courant total traversant le réseau d'une électrode à l'autre (section 3.5).

3.4 Analyse du système percolatif

On associe à chaque objet ajouté au réseau un numéro de grappe. Les électrodes sont considérées comme les deux premiers objets ajoutés. Les grappes sont ici les regroupements d'objets en contact. Chaque nouvel objet représente une grappe contenant un seul objet. Si toutefois ce nouvel objet est en contact avec un autre objet dans le réseau, on lui associe plutôt le numéro de grappe de ce dernier. Si le nouvel objet est en contact avec plus d'un autre objet, il prend la valeur de la grappe ayant le plus d'objets. Les autres objets des plus petites grappes en contact prennent aussi la valeur de la grosse grappe. Lorsqu'une grappe inclut les deux électrodes, il y a alors percolation du réseau. Dans notre cas, étant donné que les objets semi-conducteurs ont une résistance de contact infinie avec les objets métalliques et semi-conducteurs, ces objets ne sont pas inclus dans les grappes. Notre ouvrage considère donc la percolation électrique des systèmes et non pas la percolation géométrique, qui prendrait en compte tous les objets.

3.5 Résolution du système électrique

Si l'ajout d'objets est terminé et que le réseau percole, l'algorithme résout le circuit électrique du réseau généré en utilisant l'Analyse Nodale Modifiée (ANM ou *Modified Nodal Analysis*, MNA). Les objets sont immuables lors de la résolution. Leur disposition n'est pas affecté par le passage du courant et aucune notion de réchauffement n'est pris en compte. Avec l'ANM, les objets sont considérés comme des noeuds, les contacts comme des résistances, une des électrodes comme la borne positive d'une source de tension et l'autre comme une mise à la terre. Mathématiquement, l'ANM consiste à résoudre le système d'équations $AX = Y$, où A est la matrice des conductances et des connexions des noeuds aux sources de tension, X est le vecteur contenant le potentiel électrique des noeuds ainsi que le courant passant à travers les sources de tensions et Y est le vecteur contenant la valeur des sources de tension. La matrice A est de dimension $(n + m) \times (n + m)$ et les vecteurs sont de dimensions $(n + m)$, où n est le nombre de noeuds (objets) et m est le nombre de sources de tension (ici 1). Une représentation de ce système d'équation se trouve à la figure 3.4.

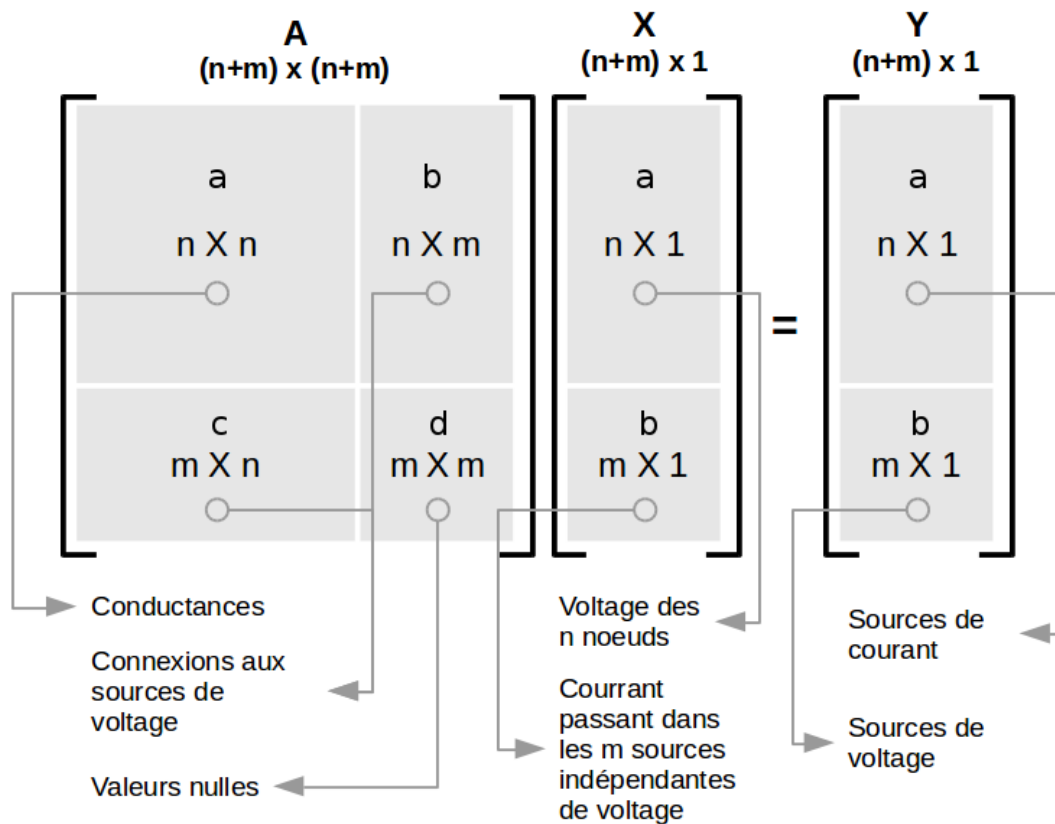


Figure 3.4 Système d'équations de l'ANM. Reproduction avec permission de Louis-Philippe Simoneau [103] © 2015 Louis-Philippe Simoneau.

La valeur des éléments de la sous-matrice A_a de dimension $n \times n$ est associée aux contacts des objets du réseau. Un élément $A(i, j)$, où $i, j \leq n$ et $i \neq j$, a comme valeur la conductance de contact entre les objets i et j mise au négatif. Si les objets i et j ne sont pas en contact, $A_a(i, j)$ est nul. Les valeurs sur la grande diagonale $A_a(i, i)$ sont la somme des conductances de contact de l'objet i , mise au positif. Cette sous-matrice est donc symétrique. Chaque objet n'étant en contact qu'avec un très faible pourcentage des autres objets du réseau, il en résulte que la sous-matrice A_a est principalement remplie de zéro et est donc creuse. La sous-matrice A_b contient les connexions des noeuds aux sources de tensions. Si l'objet Y est connecté à la $k^{\text{ième}}$ source de tension, alors $A(i, n+k)$ vaut $+1$ s'il y a contact avec une borne positive et -1 lors d'un contact avec une borne négative. La sous-matrice A_c est simplement la transposée de A_b . Pour notre utilisation de l'ANM, A_d est toujours nulle. On a donc que la matrice A est symétrique et creuse.

Le vecteur V contient les valeurs que l'on recherche, soit la tension électrique pour chaque objet Y dans le sous-vecteur $X_a(i)$ et le courant passant à travers la $k^{\text{ième}}$ source de tension dans le sous-vecteur V_b , soit $X(n+k)$. Avec le vecteur Y , le sous-vecteur Y_a contient les sources de courant (aucun dans notre cas) et le sous-vecteur Y_b contient les sources de tension.

Pour trouver les valeurs de X , il suffit donc de calculer $A^{-1}Y = X$. Déterminer l'inverse d'une matrice aux dimensions de A (pouvant dépasser 40000×40000) serait normalement un goulot d'étranglement majeur dans une simulation Monte-Carlo ayant plusieurs milliers de simulations. Pour contrer ce problème, l'algorithme RPH utilise la bibliothèque mathématique PETSc [105] qui permet d'exploiter les propriétés de A (creuse et symétrique) pour rendre l'inversion de cette matrice plus rapide. On utilise la généralisation de la méthode de minimisation du résidu avec un préconditionneur de Jacobi pour résoudre notre système d'équation linéaire.

CHAPITRE 4 INFLUENCE DE LA GÉOMÉTRIE ET DE L'ALIGNEMENT DE CNTS DANS DES RÉSEAUX

Dans ce chapitre, nous discuterons de nos résultats quant à l'influence combinée de la courbure et de l'alignement des objets simulés dans des réseaux de CNTs. Le but est de mettre en évidence les combinaisons qui permettent d'optimiser la conductivité et le seuil de percolation des réseaux.

On aimerait premièrement rappeler quelques faits établis précédemment. Au chapitre 2, l'importance du rapport d'aspect ξ des CNTs et des objets les simulant a été discutée. Pour les objets droits (bâtonnets), le seuil de percolation ϕ_c des réseaux, aussi dénommé fraction volumique critique, est inversement proportionnel à ξ tandis que la conductivité est directement proportionnelle. Pour les objets tortueux, les mêmes conclusions ressortent avec le rapport d'aspect effectif ξ_{eff} . L'effet de l'alignement sur des réseaux de bâtonnets a aussi été abordé dans ce chapitre. Il existe une déviation critique qui maximise la conduction et celle-ci varie en fonction de la fraction volumique des CNTs. Pour Du *et al.* [96], cette variation en fonction de la fraction volumique est non-triviale. Pour Bao *et al.* [100] et Gong *et al.* [101], la déviation critique est inversement proportionnelle à la fraction volumique.

Le comportement des réseaux contenant des objets avec une courbure préférentielle est cependant moins compris. Eken *et al.* [14] ont démontré que dans des réseaux d'objets hélicoïdaux avec un certain alignement créé avec un flux de cisaillement, le seuil de percolation devient proportionnel à ξ_{eff} et la conductivité devient quant à elle inversement proportionnelle à ce paramètre. Le niveau d'alignement des objets dans ce dernier travail reste toutefois indéfini. De plus, la conclusion des auteurs est que cette inversion est due au fait que leur algorithme inclut un effet d'adhésion entre les objets. Lorsque le réseau est traversé par le flux de cisaillement, les CNTs entrent en contact et restent collés. Cette agglomération serait alors favorable au transport de charge. L'inversion de l'effet de ξ_{eff} ne serait donc pas relié à l'alignement du réseau à proprement parler, mais bien à la quantité de flux appliquée au réseau qui permet aux CNTs de flocculer.

Puisqu'il est difficile de représenter l'impact de la variation de tous les paramètres en même temps, il est nécessaire de fixer certains de ceux-ci lors de l'analyse pour comprendre les tendances. Le reste de la discussion est divisé en trois sections. La première présente les détails techniques pour obtenir nos résultats. La deuxième compare des réseaux alignés (déviations de 10°) à des réseaux isotropes (déviations de 90°). Cette section explorera tout particulièrement l'impact de la variation de la fraction volumique occupée par les objets sur la conductivité. La

troisième section considère des réseaux avec des fractions volumiques fixes et explore l’impact d’une vaste gamme d’alignements et de courbures combinés sur la conductivité des réseaux et leur seuil de percolation.

4.1 Détails sur les simulations

Lors de nos simulations, les paramètres utilisés sont demeurés les mêmes à moins d’avis contraire. Les dimensions du réseau sont $1\ \mu\text{m}$ de largeur par $1\ \mu\text{m}$ de longueur par $0.1\ \mu\text{m}$ d’épaisseur. Les électrodes sont placées aux côtés opposés à la longueur. Le tiers des CNTs sont métalliques et le reste sont semi-conducteurs, la même proportion que celle obtenue habituellement par synthèse. La résistance de contact entre CNTs métalliques est fixée à $10^6\ \Omega$, soit la valeur recommandée par L.-P. Simoneau [103]. La résistance de contact entre une électrode et un CNT métallique se trouve généralement aux alentours de $10^6\ \Omega$ [60, 61]. Toutefois cette valeur est souvent obtenue avec un soucis d’optimiser le contact entre le nanotube et l’électrode. Pour prendre en compte que ces contacts ne sont pas optimaux dans nos réseaux, la résistance électrode-CNT est fixée à $10^7\ \Omega$ lors de nos simulations. Tous les contacts possibles avec les CNTs semi-conducteurs ont une conductance nulle, donc une résistance infinie. Les objets simulés ont une rigidité de coeur τ de 0.9, un rayon de 1 nm et une longueur totale de 100 nm. Cette valeur de τ a été choisie car la distance d’interpénétration des CNTs est de l’ordre du Å [106]. Par défaut, ξ vaut donc 50, valeur assez basse pour des CNTs. Les limites computationnelles suivantes nous obligent toutefois à faire ce choix. Des objets avec un ξ plus élevé demanderaient d’augmenter la taille du réseau et le nombre d’objets simulés pour obtenir le même rapport de dimension et la même fraction volumique ϕ occupée par les objets. Cela aurait comme conséquence d’augmenter radicalement la durée du temps de calcul ainsi que la quantité de mémoire vive nécessaire aux simulations.

Prenons par exemple que nos CNTs mesurent 200 nm de long au lieu de 100 nm. Pour garder le même rapport des dimensions du réseau (mise à part l’épaisseur), la largeur et la longueur du réseau devraient être de $2\ \mu\text{m}$. Pour obtenir la même fraction volumique, il serait nécessaire de simuler deux fois plus d’objets. Cela aurait comme effet de quadrupler le nombre d’éléments dans la sous-matrice A_a associée aux contacts des objets. La majorité de la mémoire vive nécessaire aux simulations provient de cette sous-matrice. Si la longueur des CNTs est doublée, on a donc que la quantité de mémoire vive nécessaire est quadruplée. Pour ce qui est de la durée du temps de calcul, à même fraction volumique mais avec le double d’objets à simuler, celle-ci devrait doubler.

Pour le reste de cet ouvrage, toute mention de la percolation fera nécessairement référence à la percolation électrique d’un réseau. Étant donné la résistance infinie des contacts entre

CNTs semi-conducteurs, un réseau percolant sera ici un réseau où il existe une grappe de CNTs métalliques reliant les deux électrodes du système. Pour sa part, le seuil de percolation fait référence à la fraction volumique exacte où un réseau percole. Sous ce seuil, un réseau ne percole pas.

Tous les objets simulés sont semblables à l'objet courbe défini précédemment au chapitre 3. Ceux-ci comportent trois segments avec un rapport de longueur 1:3:1. Les équations 3.1 et 3.2 ont été adaptées pour ce cas. Avec ce rapport, les segments aux extrémités sont plus courts que le segment central. Par ce choix, nous avons voulu imiter les courbures telles que celles créées par l'aplatissement des forêts de CNTs (figure 2.7) ou bien les défauts de structure lors de croissance sur substrat monocristallin (figure 2.6).

La comparaison des résultats entre eux se fait à partir de la longueur (L) pour les bâtonnets et de la courbure inverse (C^{-1}) pour les objets courbes. Pour les bâtonnets, L varie entre 60 et 100 nm pour différents réseaux. Pour les objets courbes, la longueur totale reste constante à 100 nm, mais leur longueur effective (distance entre les extrémités) varie de 60 à 100 nm. Pour mettre l'accent sur la géométrie des objets courbes, le concept de courbure est préféré à celui de longueur effective. Comme mentionné au chapitre 3, nous définissons la courbure C comme le rapport entre la longueur totale de l'objet et sa longueur effective. Pour mieux comparer les objets courbes aux bâtonnets, ce rapport est inversé et multiplié par 100 pour obtenir des valeurs de C^{-1} entre 60 et 100. Étant donné le ratio (1:3:1) des segments, un objet avec $C^{-1} = 60$ a l'apparence d'une agrafe avec un angle droit entre chaque segment. Un objet avec $C^{-1} = 100$ est parfaitement droit avec un angle de 180 degrés entre chaque segment. Plus la valeur de C^{-1} est basse, plus un objet est courbé. Toutes conclusions générales sur l'effet de L et C^{-1} sont exactement les mêmes que pour ξ et ξ_{eff} . Ces termes sont donc souvent interchangeables lors de la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature. La figure 4.1 illustre quelques-uns des objets simulés. Différents réseaux sont illustrés à l'annexe A.

Tel que mentionné au chapitre 3, les paramètres utilisés pour créer les réseaux sont fixes pour chaque point de données. Toutefois, plusieurs d'entre eux sont représentés par des distributions de probabilité. Cela signifie que la valeur des caractéristiques finales de chacun des échantillons peut être différente pour un même point de données. Pour tenir compte de la dispersion de ces valeurs, nous stockons deux grandeurs par caractéristique : la moyenne et l'écart-type. La valeur de certaines caractéristiques peut varier de plusieurs ordres de grandeur dépendamment de la fraction volumique que les objets occupent. Pour mieux comparer les données lors de l'analyse de la dispersion statistique des résultats, on calcule et utilise alors le coefficient de variation (CV), soit le rapport de l'écart-type sur la moyenne.



Figure 4.1 Exemple d'objets simulés. De gauche à droite : bâtonnet avec $L=60$ nm, bâtonnet avec $L=100$ nm, objet courbe avec $C^{-1}=60$ et objet courbe avec $C^{-1}=80$.

Le nombre d'échantillons considérés pour chaque point de données de nos courbes varie grandement selon les réseaux. Le temps requis pour simuler un échantillon augmente exponentiellement selon le nombre d'objets utilisé. Pour nos points de données, le nombre d'échantillons utilisés est normalement inversement proportionnel au nombre d'objets simulés. Ceci s'explique par le fait que seul une faible portion des réseaux à basse fraction volumique percolent et que les caractéristiques finales fluctuent alors beaucoup d'un réseau à l'autre. Un grand nombre d'échantillons, et donc de temps de calcul, est nécessaire pour obtenir des données statistiquement fiables. Par exemple, pour un réseau avec $\phi = 0.01$, le nombre d'échantillons est de l'ordre de 10^5 alors que pour un réseau avec $\phi = 0.1$, le nombre d'échantillons est de l'ordre de 10^2 . La quantité d'échantillons a été fixée à partir des contraintes de temps et de ressources computationnelles. Chaque point de données nécessite en moyenne 90 minutes de calcul. À la section 4.2, les résultats sont basés sur plus de 1600 points de données. À la section 4.3, les résultats sont basés sur plus de 550 points de données.

Afin de ne pas alourdir la présentation des résultats, nous présentons seulement les courbes lissées représentatives des résultats, mais pas nécessairement des incertitudes associées. La présence des incertitudes dans les figures rendent celles-ci peu lisible. Nous mentionnons toutefois leur valeur dans le texte.

4.2 Réseaux à alignement fixe

Pour mettre en lumière l'effet d'une courbure préférentielle des objets formant les réseaux et pour déceler les potentiels avantages de ceux-ci, nous avons choisi ici de comparer quatre types de réseaux différents. Le premier type de réseau, dénommé RC, est constitué d'objets courbes avec différentes courbures et un alignement aléatoire des objets (déviations de 90°). Le deuxième type de réseau, dénommé AC, est aussi constitué d'objets courbes, mais ceux-ci sont alignés (déviations de 10°). Le troisième type de réseau, dénommé RB, est constitué de bâtonnets avec différents L et un alignement aléatoire des objets (déviations de 90°). Le quatrième type de réseau, dénommé AB, est aussi constitué de bâtonnets, mais ceux-ci sont alignés (déviations de 10°).

Le choix d'une faible déviation, donc d'un fort alignement, pour les réseaux alignés avait pour but de mettre en relief l'impact de la courbure. On sait que les réseaux de bâtonnets hautement alignés ont un seuil de percolation élevé et une faible conductivité, car une telle disposition minimise les contacts entre les bâtonnets. Avec la composante transversale que nous considérons avec les objets courbes, soit les deux segments aux extrémités, cette tendance pourrait possiblement disparaître.

Dans la figure 4.2, les deux graphiques du bas, RC et RB, présentent la conductivité de réseaux aléatoires en fonction de la fraction volumique occupée par les objets pour respectivement des objets courbes et des bâtonnets. On y retrouve le principal résultat escompté selon la littérature, soit que la conductivité est proportionnelle à ξ et ξ_{eff} [12, 88, 89, 96]. On remarque toutefois que l'influence de ξ_{eff} est moindre que celle de ξ et que pour une valeur donnée de ceux-ci, la conductivité d'un réseau avec des objets courbes est supérieure ou égale à celle d'un réseau de bâtonnets. Ce résultat est important. Il signifie qu'avec des réseaux dont l'alignement des CNTs est aléatoire, la conductivité électrique varie plus selon la longueur des CNTs que selon leur courbure. Cela signifie aussi que pour avoir la conductivité la plus haute possible dans des réseaux aléatoires de CNTs, il est plus important d'augmenter la longueur totale des CNTs plutôt que leur longueur effective (c'est-à-dire diminuer leur courbure). Ce résultat n'a jamais été mis en évidence dans la littérature, bien que Ma et Gao [98] aient en main les données nécessaires pour le faire.

Les deux graphiques du haut, AC et AB, de la figure 4.2 présentent la conductivité des réseaux alignés. La valeur de la conductivité des réseaux RB avec $L = 100$ nm (ligne en tirets noirs) est mise en référence. Tel qu'énoncé précédemment, les réseaux fortement alignés de bâtonnets ont une conductivité moins grande que les réseaux aléatoires. On y retrouve encore une conductivité proportionnelle à ξ . Les conductivités des réseaux AC sont pour leur part

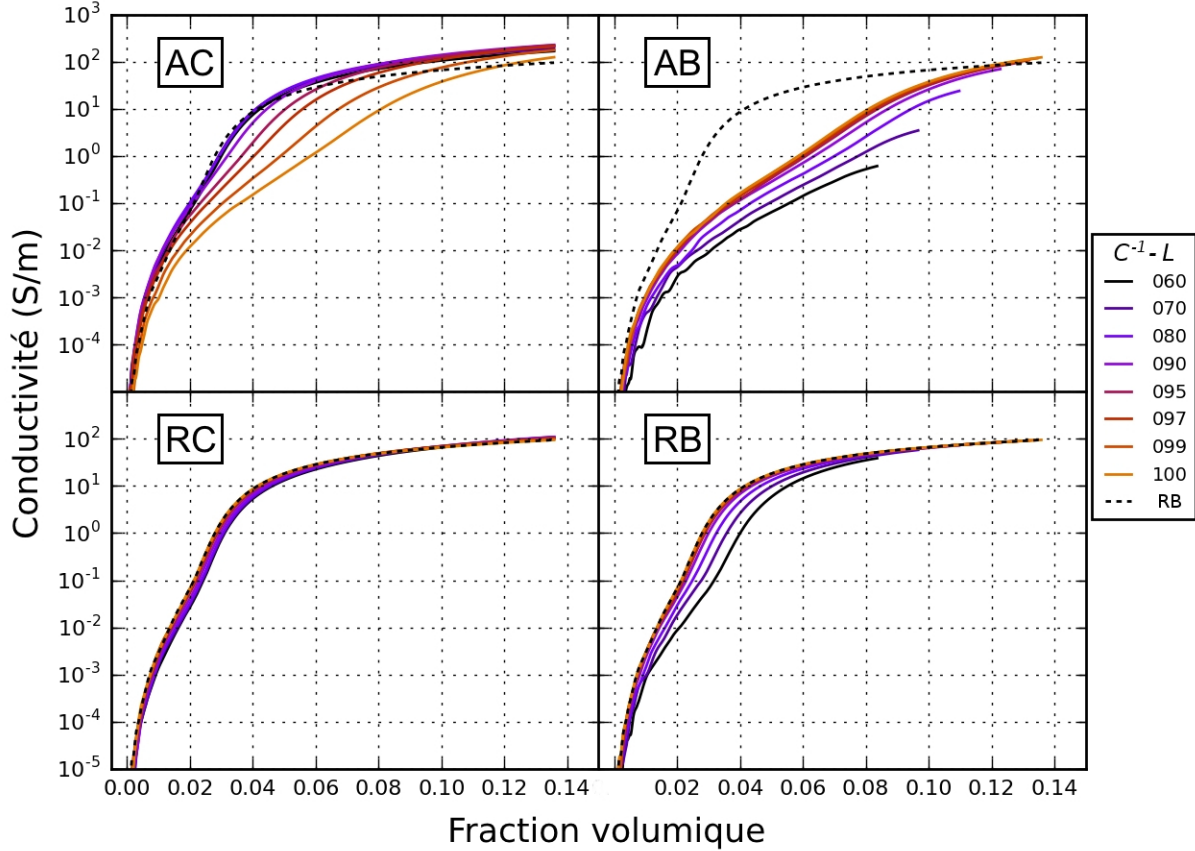


Figure 4.2 Conductivité de quatre types de réseaux en fonction de la fraction volumique. À gauche, les deux types de réseaux contenant des objets courbes. À droite, les deux types de réseaux contenant des bâtonnets. En haut, les deux types de réseaux contenant des objets alignés avec une déviation de 10° . En bas, les deux types de réseaux à alignement aléatoires. Les valeurs de la légende représentent à la fois C^{-1} et L [nm]. Ligne en tirets noirs : courbe des réseaux RB avec $L = 100$ nm.

plus complexes. Contrairement aux autres réseaux, certaines des courbes de conductivité des réseaux AC s'entrecroisent et donc l'ordre de celles-ci n'est pas en relation directe avec la courbure des objets. La conductivité des réseaux d'objets courbes est aussi beaucoup moins affectée négativement par le passage de réseau aléatoire à aligné. Plusieurs courbes voient même leur conductivité augmenter pour certaines plages de fraction volumique.

Pour mieux visualiser la relation entre les courbes, la figure 4.3 illustre le rapport de la conductivité σ de chaque courbure par rapport à la conductivité moyenne des courbures étudiées σ_m pour un ϕ donnée. On peut voir sur cette figure que lorsque $\phi < 0.01$, les réseaux avec la plus haute conductivité sont ceux constitués d'objets moyennement courbés, soit C^{-1} dans les environs de 80 à 90. À $\phi = 0.005$, ces réseaux ont une conductivité 5.8 fois supérieure

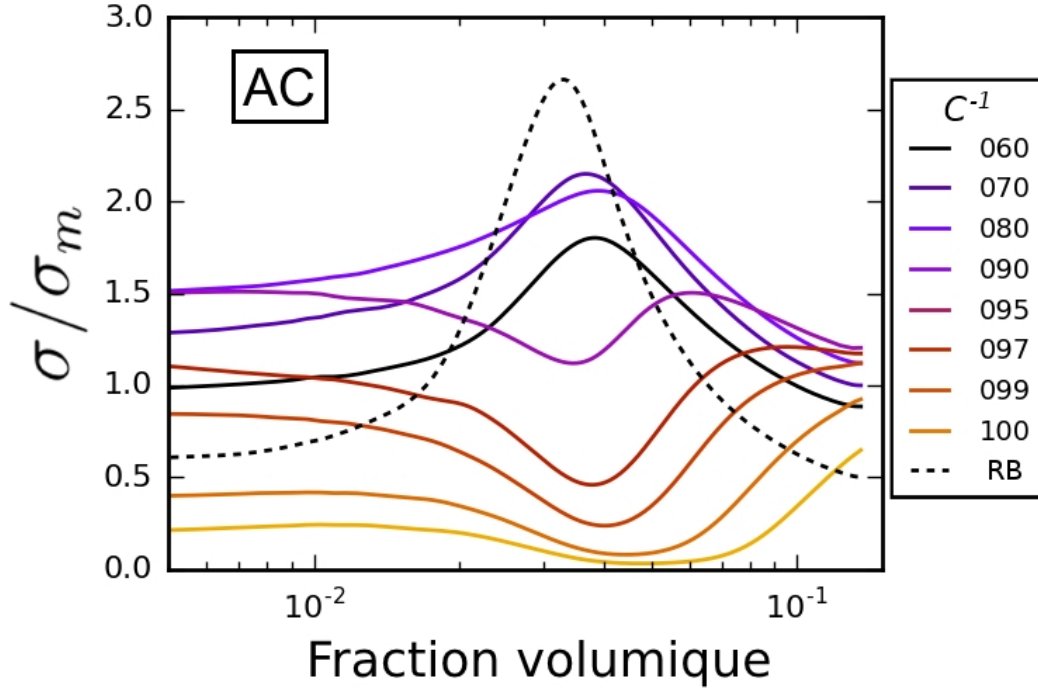


Figure 4.3 Conductivité relative des réseaux AC avec différentes courbures inverses. Ligne en tirets noirs : courbe des réseaux RB avec $L = 100$ nm.

aux réseaux alignés de bâtonnets de même longueur totale et 2.7 fois supérieure aux réseaux aléatoires de bâtonnets. Lorsque $\phi > 0.01$, la relation entre les conductivités se met à varier en fonction de la fraction volumique. La valeur relative des réseaux aléatoires de bâtonnets surplombe momentanément les autres entre $\phi = 0.02$ et $\phi = 0.04$, où les réseaux contenant des objets avec une plus grande courbure ($C^{-1} = 70-80$) sont les plus conducteurs. Les réseaux RB replongent dans les réseaux les moins conducteurs à haute fraction volumique ($\phi > 0.1$). Au-delà de cette valeur, les réseaux alignés les plus conducteurs deviennent ceux contenant des objets avec courbure plus faible, avec C^{-1} dans les environs de 90 à 95. Tel que nous avons prévu dans l'introduction et au début de cette section, des objets avec une courbure, même très faible, dans un réseau aligné augmente considérablement la conductivité de celui-ci.

La figure 4.4 présente la relation σ/σ_m pour différentes ϕ , permettant ainsi de mieux distinguer la variation de la conductivité en fonction de C^{-1} . Ces résultats sont inusités. Ils ne correspondent pas à l'hypothèse établie que la conductivité est proportionnelle à ξ_{eff} . Avec Eken *et al.* [14], la conductivité est proportionnelle à la courbure, mais le domaine de C^{-1} de leurs simulations est restreint entre 90 et 100. On voit bien à la figure 4.4 que la relation issue des travaux d'Eken est confirmée pour les C^{-1} entre 90 et 100. On voit toutefois qu'en utilisant des objets avec une courbure plus prononcée, cette tendance disparaît. Il existe en

fait une courbure optimale pour la conductivité dans des réseaux hautement alignés et celle-ci varie de manière non triviale avec la fraction volumique. Nous croyons être les premiers à rapporter cette tendance. Pour mieux comprendre d'où provient cette tendance difficile à prévoir, on peut interpréter les objets courbes comme étant trois bâtonnets : deux avec une longueur de 20 nm et un avec une longueur de 60 nm (voir 4.1). Lorsque $C^{-1} < 100$, l'alignement dans un réseau des deux bâtonnets courts n'est pas la même que celle des bâtonnets longs. Sachant déjà que l'alignement maximisant la conductivité dans un réseau de bâtonnets identiques varie en fonction de la fraction volumique, il semble logique que cela s'applique aussi à un réseau contenant des objets avec deux longueurs possibles et alignés selon deux distributions différentes.

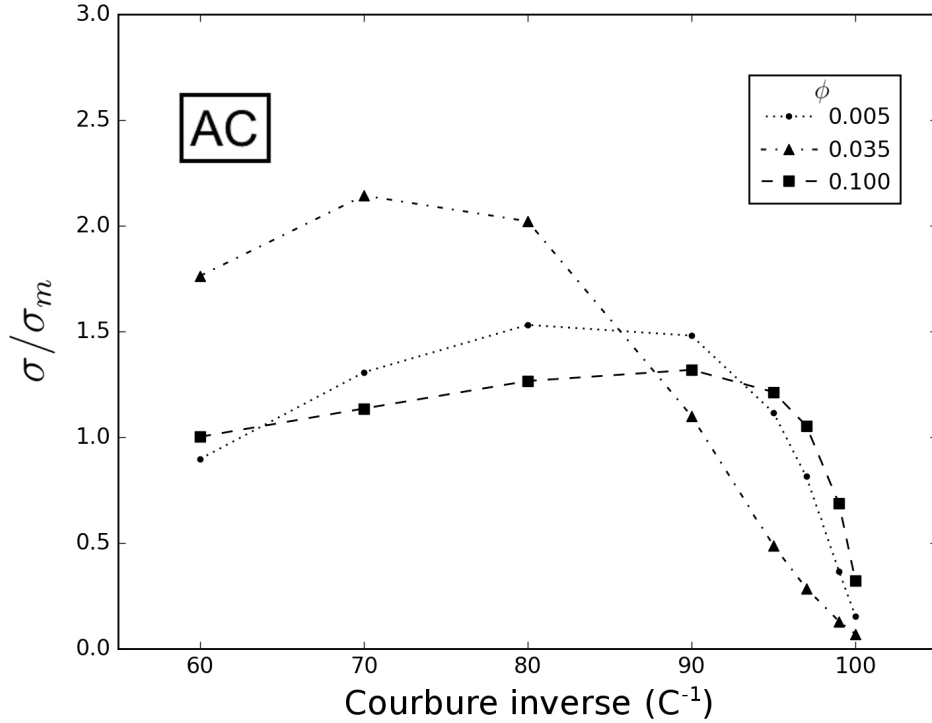


Figure 4.4 Conductivité relative à la moyenne pour différentes courbures inverses de réseaux AC à trois fractions volumiques ϕ différentes.

La figure 4.5 présente le CV de la conductivité en fonction de la fraction volumique pour les quatre types de réseaux étudiés. Pour tous les types de réseaux, l'écart-type de la conductivité à basse fraction volumique est jusqu'à deux ordres de grandeur supérieurs à la moyenne. Ces valeurs extrêmes proviennent du fait qu'il existe deux distributions éloignées de données. Celles-ci sont de 0 S/m (réseaux sans percolation électrique) ou supérieures à $\sim 10^{-1}$ S/m (réseaux avec percolation électrique). La conductivité de l'ordre de 10^{-1} S/m près du seuil

de percolation provient des résistances attribuées aux contacts entre les objets d'un réseau. Le système percolatif le plus simple contient une grappe de dix CNTs métalliques mis bout à bout qui est en contact avec les deux électrodes. Cette configuration donne un réseau avec une conductivité de 0.34 S/m. À basse fraction volumique, la plupart des échantillons ont une conductivité nulle. Plus la fraction volumique augmente, plus il est probable que le réseau d'un échantillon percole et qu'il ait une conduction non nulle et supérieure à 10^{-1} S/m. Cela a pour effet de diminuer l'écart-type, et donc le CV, de la conductivité.

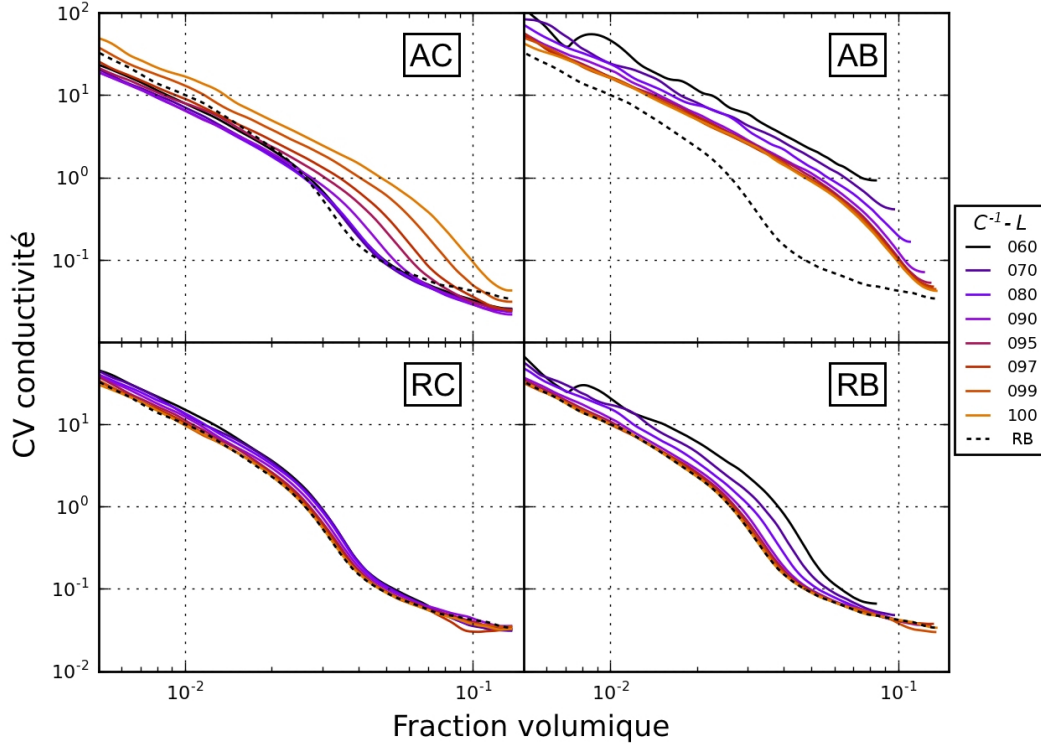


Figure 4.5 Coefficient de variation (CV) de la conductivité en fonction de la fraction volumique pour les quatre types de réseaux étudiés dont la courbure inverse (C^{-1}) et la longueur (L [nm]) varient. Ligne en tirets noirs : courbe des réseaux RB avec $L = 100$ nm.

Nous avons réussi à extraire la distribution statistique de la conductivité non nulle pour un réseau RB avec $\phi = 0.01$. Le CV de cette distribution est de 0.2. On présume donc que le CV de la conductivité est généralement assez bas pour les échantillons où il y a percolation électrique. On note à la figure 4.5 une diminution notable de CV à partir de $\phi = 0.03$ dans les réseaux RC et RB ainsi que les réseaux AC contenant des objets très courbés. En accord avec la discussion du paragraphe précédent, cette chute de la valeur de CV correspondrait au moment où les échantillons commencent majoritairement à percoler. Ceci est confirmé à la figure 4.6 qui illustre la fraction des échantillons percolant en fonction de la fraction

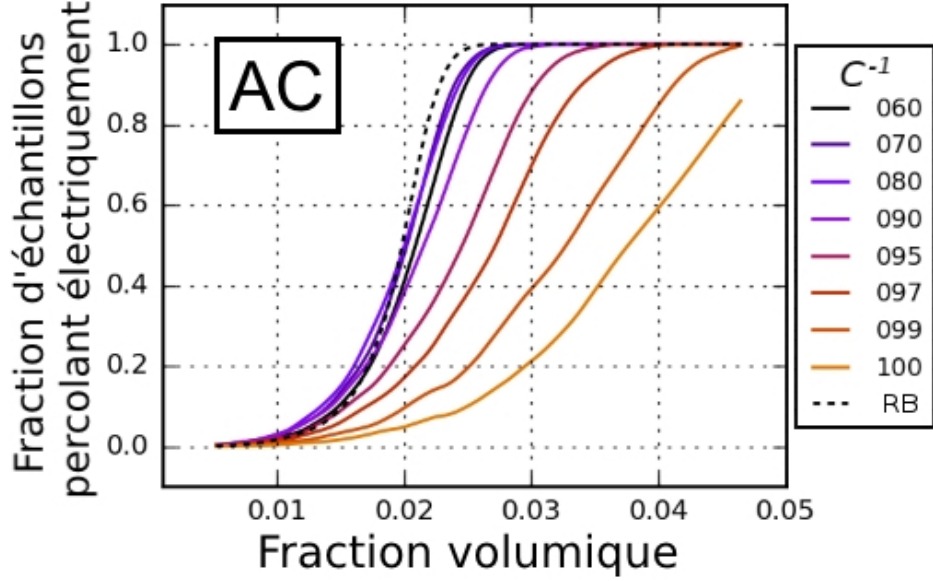


Figure 4.6 Fraction d'échantillons avec percolation électrique en fonction de ϕ pour des réseaux AC à courbures données. Ligne en tirets noirs : courbe des réseaux RB avec $L = 100$ nm.

volumique pour des réseaux AC. On voit sur cette figure que les échantillons de réseaux avec des objets à faible C^{-1} ont tous percolé avant $\phi = 0.03$.

Selon l'équation 2.4 qui décrit la dépendance de la conductivité électrique σ près du seuil de percolation, les courbes de conductivité de la figure 4.2 devraient avoir la forme d'une fonction logarithmique. Or, nous avons plutôt quelque chose qui ressemble à deux fonctions logarithmiques superposées, donc avec deux seuils distincts de percolation. L'existence de deux seuils de percolation dans des réseaux de CNTs a déjà été observée expérimentalement par Kovacs *et al.* [107]. Ils ont attribué le seuil de percolation à haute fraction volumique à la percolation statistique et le seuil de percolation à plus basse concentration à la dynamique de brassage lors de la préparation des échantillons. Selon les résultats de Kovacs *et al.*, le seuil de percolation à basse concentration apparaît lorsqu'un mélange de CNTs en suspension dans de la résine est brassé lentement. Lors de ce faible brassage, les CNTs flocculent plus facilement, créant donc plus aisément un passage entre les électrodes et diminuant ainsi le seuil de percolation. Notre algorithme ne contenant pas d'aspect dynamique pouvant reproduire la floculation, une autre explication est nécessaire. En divisant la conductivité des réseaux par la fraction des échantillons qui percolent électriquement (figure 4.6), on obtient une conductivité constante de l'ordre de 10^{-1} S/m pour la région entre les deux seuils de percolation. On rappelle qu'un réseau qui percole avec dix CNTs métalliques mis bout à

bout a une conductivité de 0.34 S/m. Cela signifie que la conductivité moyenne entre les deux seuils de percolations provient d'échantillons au seuil de percolation avec environ un seul chemin reliant les deux électrodes. Ce n'est qu'à partir du deuxième seuil de percolation que le nombre de chemins percolatifs augmente de manière significative et que la conductivité augmente grandement avec la création de chemins résistifs en parallèle.

La valeur du seuil de percolation électrique dans un réseau de CNTs est normalement calculée à partir de l'ajustement des courbes de conductivité à l'aide de l'équation 2.4. Un ajustement de courbe sur le premier seuil de percolation nous donne une valeur de fraction volumique se trouvant aux alentours de zéro. Théoriquement, il existe une probabilité non nulle qu'un réseau percole avec dix CNTs ($\phi = 3.18 \cdot 10^{-5}$). L'écart-type très élevé de la conductivité des réseaux à basse fraction volumique est la raison pour laquelle un ajustement ne permet pas d'obtenir cette valeur avec précision.

L'ajustement du deuxième seuil de percolation avec l'équation 2.4 n'est pas trivial. Les valeurs de ϕ_C et t sont très sensibles à la dispersion des données utilisées pour l'ajustement. La valeur de ϕ_C est fortement corrélée à la plus petite fraction volumique utilisée lors de l'ajustement. Dans le but d'avoir une métrique plus objective, nous utilisons la valeur moyenne de la fraction volumique lors de la percolation électrique des échantillons pour obtenir ϕ_C . Leur valeur semble bien décrire le début de l'augmentation importante de la conductivité, soit le seuil de percolation électrique. La figure 4.7 compare les fractions volumiques critiques ϕ_C des différents réseaux étudiés. Comme prévu, ϕ_C est inversement proportionnel à ξ et ξ_{eff} dans les réseaux RB et RC. Les ϕ_C des réseaux AB ont le même comportement que celles des réseaux RB, mais leurs valeurs étant supérieures à 0.3, ils sont absents de la figure. Ces valeurs élevées sont dues au fait que les objets parfaitement droits et hautement alignés ont une probabilité de contact non nulle entre eux. Tel que nous avons prévu, il existe une courbure minimisant la valeur de ϕ_C pour les réseaux AC. Cette courbure se trouve dans les alentours de $C^{-1} = 75$. La valeur minimale de ϕ_C pour les réseaux AC, RC et RB sont essentiellement toute la même, soit 0.0188. Cette valeur est très proche de celle prévue dans la littérature (voir figure 2.10). Le CV de ϕ_C dans ces différents réseaux varie entre 0.15 et 0.25.

Si on retourne à la figure 4.3 en sachant que la fraction volumique des seuils de percolation est légèrement plus basse que 0.02, on peut conclure que les réseaux permettant de maximiser la conductivité et de minimiser le seuil de percolation sont ceux qui sont fortement alignés et composés d'objets moyennement courbés avec C^{-1} entre 70 et 80. Lorsqu'on s'éloigne du seuil de percolation, le type de réseau maximisant la conductivité varie de manière non triviale en fonction de la fraction volumique.

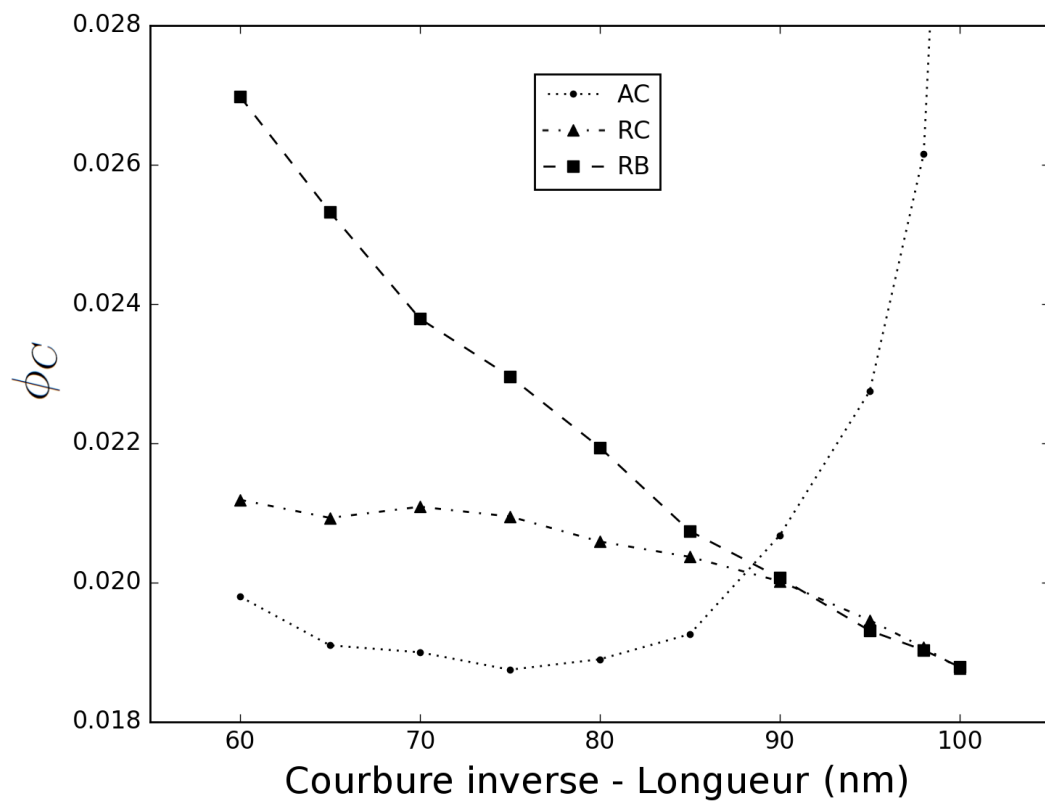


Figure 4.7 Fraction volumique critique ϕ_C en fonction de la courbure inverse ou de la longueur des objets pour les réseaux AC, RC et RB. Les ϕ_C des réseaux AB ne sont pas affichées, car elles ont une valeur supérieure à 0.03.

4.3 Réseaux à fraction volumique fixe

Dans la section précédente, nous avons simulé des réseaux avec des objets ayant plusieurs courbures, mais avec deux valeurs d'alignement (déviations de 10° et 90°). Cette sélection réduite de réseaux était nécessaire pour représenter de manière simple l'effet de la variation de la fraction volumique sur différentes propriétés des réseaux, tout particulièrement la conductivité de ceux-ci.

Dans cette section, nous avons simulé différents réseaux de même fraction volumique, mais avec une plus grande combinaison d'alignements et de courbures d'objets. Cette approche permet de mieux visualiser l'effet conjoint de ces deux paramètres, en particulier pour le seuil de percolation et la conductivité. Lors de nos simulations, nous avons limité le domaine des courbures à des C^{-1} entre 60 et 100 et celui des alignements à des déviations entre 0° et 90° .

La figure 4.8 présente la fraction volumique critique ϕ_C pour une large gamme de combinaisons de courbures et d'alignements. Tous les ϕ_C ont été calculées de la même manière que ceux mentionnés à la fin de la section 4.2. Les réseaux contenant des objets peu courbés et hautement alignés ont un ϕ_C très élevé, jusqu'à une valeur de 0.094. Cette disposition d'objets diminue leur probabilité d'entrer en contact, augmentant ainsi la densité d'objets nécessaire pour que le réseau percole. Pour mieux distinguer la position relative des ϕ_C entre eux, la figure 4.8 exclut les valeurs de ϕ_C supérieures à 0.024. Nous nous attendions à ce que les seuils de percolation les plus bas soient associés à un réseau d'objets courbes. Les données de la figure 4.8 démontrent toutefois que les ϕ_C les plus bas appartiennent aux réseaux d'objets droits moyennement alignés. Lorsque la déviation est supérieure à 35° , le seuil de percolation minimal pour chaque déviation est obtenu avec des réseaux d'objets droits ($C^{-1} = 100$). Pour une déviation inférieure à cette valeur, le seuil de percolation minimal est aux alentours d'un C^{-1} de 80. Le seuil de percolation minimal pour chaque courbure se trouve dans une vallée variant d'une déviation de 55° pour de faibles courbures à 30° pour les courbures plus prononcées. Cette vallée montre qu'avec des courbures prononcées, l'alignement des réseaux de CNTs est le paramètre le plus important pour minimiser le seuil de percolation. Avec des CNTs légèrement courbés, la courbure et l'alignement ont tous les deux un impact important sur le seuil de percolation. Les ϕ_C de la figure 4.8 ont des CV variant linéairement de 0.12 à 0.24 à partir du coin le plus à gauche de la figure jusqu'au coin le plus à droite. Le CV des ϕ_C diminue donc linéairement en fonction de la déviation et augmente linéairement en fonction de C^{-1} .

Pour ce qui est de la conductivité en fonction de la courbure et de l'alignement pour une fraction volumique donnée, nous avons identifié trois régimes différents. Un régime en dessous

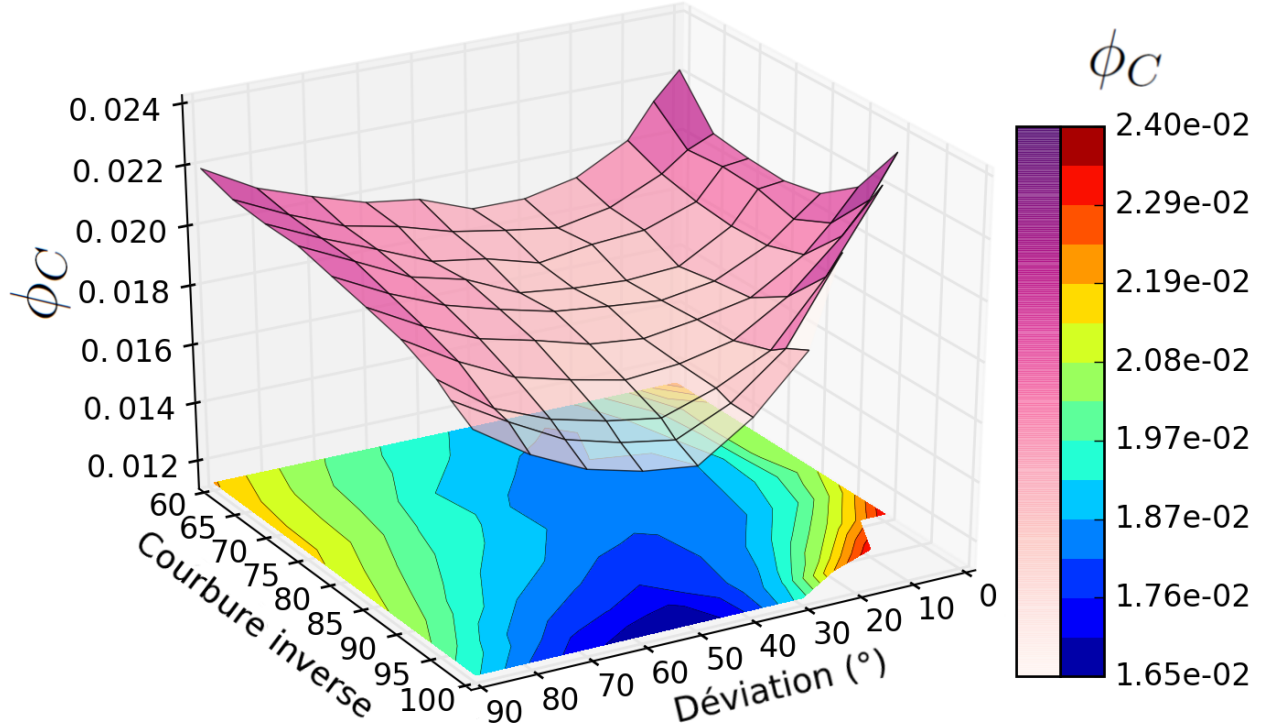


Figure 4.8 Fraction volumique critique ϕ_C en fonction de la courbure inverse et de la déviation pour les réseaux simulés. Les réseaux dont ϕ_C est supérieur à 0.024 ont été exclus.

d'une fraction volumique de 0.02, un autre entre 0.02 et 0.05 ainsi qu'un dernier au-delà de 0.05. La figure 4.9 illustre la conductivité de réseaux simulés en fonction de la courbure et d'alignement pour quatre fractions volumiques différentes, soit $\phi = 0.005$, $\phi = 0.035$, $\phi = 0.05$ et $\phi = 0.1$. Le premier régime se distingue par une courbe avec deux maxima locaux pour la conductivité telle qu'à la figure 4.9a. Un premier maximum existe dans les environs d'un C^{-1} de 85 et une déviation de 10° . Un deuxième maximum existe dans les environs d'un C^{-1} de 100 et une déviation de 45° . Ce premier maximum local devient de moins en moins prononcé lorsque la fraction volumique augmente pour finalement disparaître dans les alentours de $\phi = 0.02$. Le deuxième régime a l'apparence de la figure 4.9b. La transition entre le deuxième et troisième régime près de $\phi = 0.05$ se distingue par l'atténuation globale du maximum présent autour de $C^{-1} = 100$ et d'une déviation à 50° . Le troisième régime se distingue par un maximum de la courbe de conductivité centré à un C^{-1} de 100 et à une déviation autour de 40° . Ce maximum est plus diffus à des C^{-1} plus petits et des déviations plus faibles, tel que le démontre la figure 4.9d.

Selon la figure 4.8, le seuil de percolation de la plupart des réseaux simulés se trouve aux

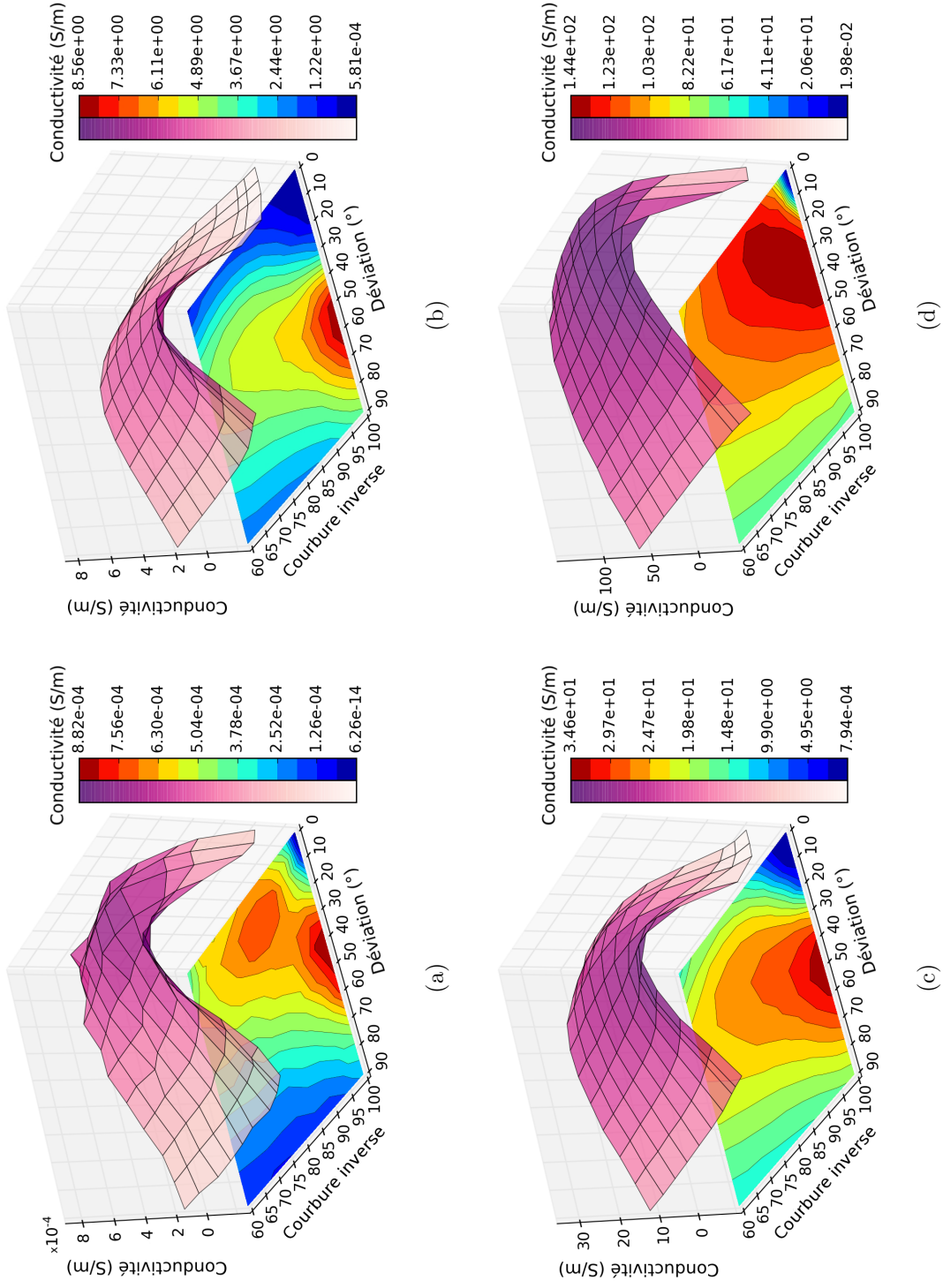


Figure 4.9 Conductivité en fonction de la courbure inverse et de la déviation pour quatre fractions volumiques, de (a) à (d) respectivement : $\phi = 0.005$, 0.035 , 0.05 et 0.1 .

environs de $\phi = 0.020 \pm 0.004$. Le premier régime décrit précédemment se situe donc principalement sous la fraction volumique critique des réseaux. On rappelle que sous la fraction volumique critique, la conductivité est simplement proportionnelle à la fraction des échantillons qui percolent électriquement. La conductivité de chacun de ces échantillons percolant est de l'ordre de 10^{-1} S/m et cette conductivité signifie qu'il existe un nombre très faible de chemins parallèles reliant les deux électrodes.

Étant donné que les fractions volumiques critiques des réseaux se trouvent à cheval entre le premier et le deuxième régime, on constate que les réseaux ayant la plus haute conductivité près du seuil de percolation sont ceux contenant des objets parfaitement droits et un alignement moyen. La conductivité des réseaux près du seuil de percolation se trouve donc dans le deuxième régime. Ce régime est plus intéressant pour de vrai réseaux, car la majorité des échantillons percolent électriquement. C'est aussi dans cet intervalle de fraction volumique que la conductivité de chacun des réseaux augmente le plus rapidement. La zone du maximum de la conductivité de ce deuxième régime étant très prononcée, il est important d'utiliser des CNTs le plus droit possible et avec un alignement bien précis avec une déviation de 55° pour optimiser la conductivité. Lorsque la fraction volumique augmente et qu'on passe du deuxième au troisième régime, les réseaux doivent être de plus en plus alignés et il devient de moins en moins nécessaire d'avoir des CNTs parfaitement droits pour avoir la meilleure conductivité possible.

Il est possible de comparer nos résultats de conductivité avec la littérature. Bauhofer et Kovacs [91] ont compilé la conductivité électrique maximale de 147 réseaux de CNTs provenant de plus de 100 articles différents (voir figure 4.10). Ces conductivités sont représentées en fonction de la fraction volumique maximale des réseaux. Nous avons ajouté à ceux-ci nos propres données (points verts). Pour ceux-ci, l'axe inférieur est en fraction volumique [%]. Nos données proviennent des réseaux de CNTs droits avec une déviation de 55° . La barre verte supérieure des deux points à gauche représente l'écart-type de chacun des points. La barre verte supérieure des deux points à droite est superposé sur les points. On voit que nos conductivités ressemblent assez bien à celles de la littérature. On observe que la conductivité des deux points de droites sont supérieures à la moyenne. Cela n'a rien d'étonnant car ceux-ci se trouvent au-dessus du seuil de percolation de $\phi_c = 1.8\%$ et les réseaux de CNTs droits avec une déviation de 55° sont, selon nos résultats, les réseaux ayant la meilleure conductivité possible selon l'alignement.

Des simulations sommaires ont également été effectuées avec des objets courbes modifiés. Ceux-ci ressemblent aux serpents mentionnés au chapitre 3. Soit un objet tel que montré à la figure 4.11. Le α représente l'angle entre le segment à l'extrémité et le segment central.

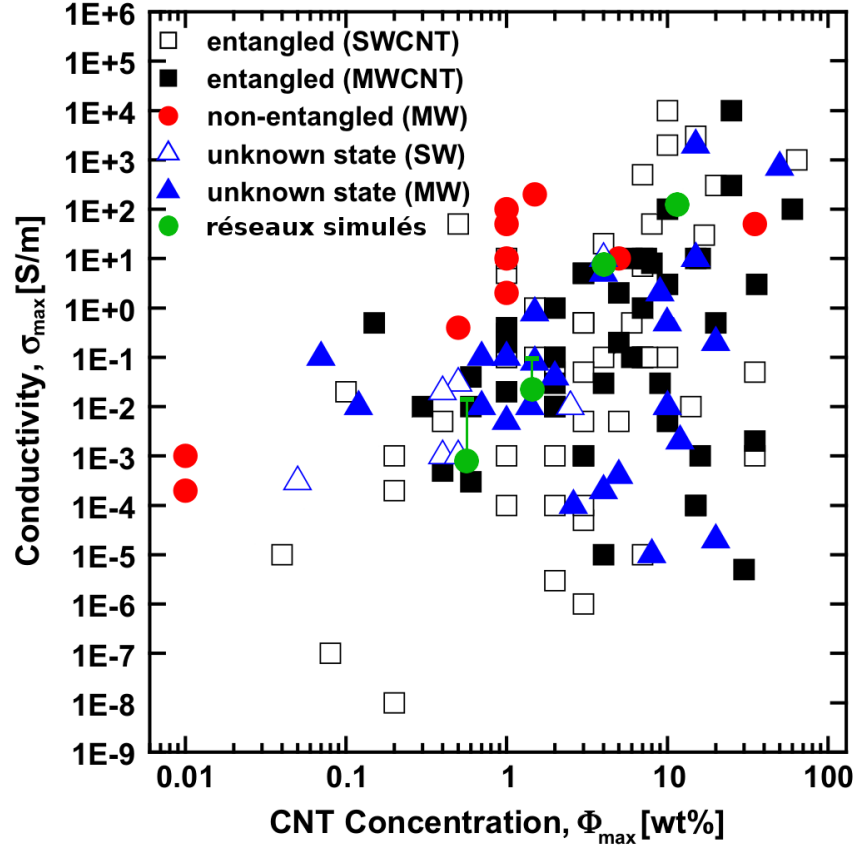


Figure 4.10 Conductivité électrique maximale de différents réseaux de CNTs en fonction de la fraction massique maximale. Les points verts représentent les résultats de nos réseaux d'objets droits avec une déviation de 55° . La barre verte supérieure représente l'écart-type des points de données. Reproduit et adapté avec la permission de Bauhofer et Kovacs [91] © 2008 Elsevier Ltd.

Le γ représente l'angle de rotation du segment à l'extrémité autour de l'axe du segment central. Dans notre ouvrage, tous les objets courbes d'un même réseau ont les mêmes α et les mêmes γ où $\alpha_1 = \alpha_2$ et $\gamma_1 = \gamma_2$. Pour un réseau contenant des objets courbes modifiés, tous les α restent aussi les mêmes, mais γ_1 et γ_2 sont déterminés aléatoirement entre 0° et 360° pour chacun des objets. Des simulations avec ce type d'objet ont permis de reproduire les résultats de la figure 4.8 ainsi que ceux de la figure 4.9c. Avec cet objet courbe modifié, on peut obtenir différents ξ_{eff} pour un angle α fixe, car la distance entre les extrémités de l'objet varie selon les angles γ . Les valeurs des fractions volumiques critiques et des conductivités des nouveaux objets sont essentiellement identiques à celles obtenues avec les objets courbes. Cette tendance signifie que nos résultats peuvent s'appliquer à des réseaux contenant des CNTs dont les courbures ne sont pas toutes dans la même orientation. L'utilisation des objets courbes dans nos simulations a toutefois comme avantage de donner des réseaux avec

des objets ayant tous le même ξ_{eff} . Cela nous permet alors de comparer avec une même métrique des réseaux contenant des objets courbes (ξ_{eff} fixe) à des réseaux contenant des objets droits (ξ fixe).

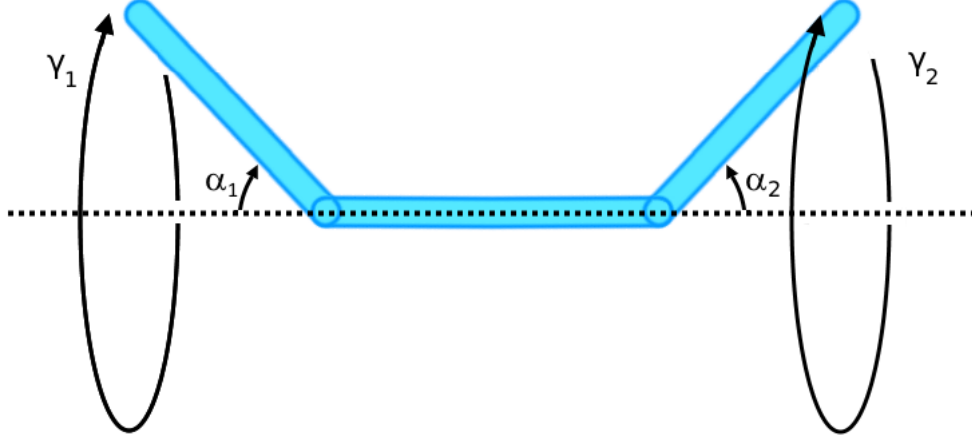


Figure 4.11 Présentation des différents angles nécessaires pour représenter l'objet courbe modifié. Le ratio des segments a été modifié dans la figure par souci de visibilité.

4.4 Conclusion

Nous avons discuté de l'influence combinée de la courbure et de l'alignement des objets simulés dans des réseaux de CNTs. Premièrement, quatre types de réseaux ont été considérés. Deux sont constitués d'objets courbes et deux sont constitués d'objets droits. Deux contiennent des objets avec un alignement aléatoire et les deux autres contiennent des objets hautement alignés. Pour chaque type de réseau, différentes valeurs de courbure ou de longueur totale ont été considérées. Ces quatre types de réseaux ont été sélectionnés dans le but de mettre en lumière l'influence de la variation de la fraction volumique occupée par les objets sur la conductivité électrique et le seuil de percolation des réseaux. Dans les deux types de réseaux avec alignement aléatoire et dans le type de réseau avec objets droits alignés, la conductivité est toujours proportionnelle à ξ et ξ_{eff} . Le seuil de percolation est pour sa part inversement proportionnel à ξ et ξ_{eff} . Ces résultats sont cohérents avec la littérature. Pour le type de réseau avec des objets courbes alignés, la courbure maximisant la conductivité varie de manière non triviale selon la fraction volumique et le seuil de percolation est minimisé par des objets ayant une courbure moyenne. Nous croyons être les premiers à rapporter ces deux résultats.

Deuxièmement, nous avons simulé un grand ensemble de combinaisons de courbures et d'ali-

gnements d'objets de réseaux à quelques fractions volumiques fixes. Le seuil de percolation des réseaux se trouve aux alentours de $\phi = 0.02$ et la combinaison minimisant le seuil de percolation est composée d'objets droits moyennement alignés. Nous concluons encore par la suite que la courbure et l'alignement maximisant la conductivité varient de manière non triviale. Nous avons toutefois identifié trois régimes différents de conductivité permettant d'appréhender les zones maximales. Il y a un régime avec une fraction volumique sous seuil de percolation ($\phi < 0.02$), un entre $0.02 < \phi < 0.05$, et un troisième au-delà de $\phi > 0.05$. Près du seuil de percolation, les réseaux d'objets droits moyennement alignés ont encore la conductivité la plus élevée. Pour des fractions volumiques plus hautes, les réseaux d'objets faiblement courbés et fortement alignés ont une conductivité très proche de celles des réseaux droits ayant la plus haute conductivité.

Il ressort de ces résultats que pour maximiser la conductivité et minimiser le seuil de percolation, le meilleur choix est d'utiliser des réseaux avec des CNTs le plus droit possible et moyennement alignés entre eux. Néanmoins, il est assez difficile à croire et extrêmement peu probable que les CNTs restent parfaitement droits suite aux manipulations nécessaires à créer un réseau. La meilleure combinaison de courbure et d'alignement dépend principalement alors de la densité de CNTs utilisés dans les réseaux.

CHAPITRE 5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous résumons les sujets abordés dans notre ouvrage, les travaux effectués ainsi que les résultats et les implications de ceux-ci. Nous terminons avec les limites de notre modèle, les améliorations pouvant y être apportées et les perspectives futures pour notre projet.

5.1 Synthèse des travaux

Ce mémoire débute par une revue de littérature établissant l'état de la recherche sur le transport de charge électrique dans les réseaux de nanotubes de carbone. Nous décrivons premièrement les propriétés structurales et électroniques des CNTs. Par la suite, nous présentons les processus de synthèse des réseaux de CNTs ainsi que les propriétés électriques de ceux-ci. Nous terminons en exposant les principales études numériques portant sur la percolation électrique des réseaux de CNTs. Il ressort de cette revue que la géométrie des CNTs ainsi que leur disposition peuvent avoir une grande influence sur les propriétés électriques des réseaux. Les résultats d'Eken *et al.* [14] démontrent qu'il est possible d'augmenter la conductivité électrique et de diminuer le seuil de percolation électrique de réseaux alignés de CNTs en courbant légèrement ceux-ci.

Nos travaux se sont déroulés en deux étapes. La première étape a été de développer un nouvel objet numérique représentant une nanostructure courbée (CNT) dans l'algorithme RPH. La deuxième étape a consisté à étudier l'influence combinée de l'alignement et de la courbure des CNTs dans des réseaux. La position des objets et leur alignement dans les réseaux étant des distributions de probabilité, deux réseaux de CNTs avec le même type de distribution n'ont pas nécessairement les mêmes valeurs de conductivité électrique et de seuil de percolation électrique. Pour cette raison, nous avons utilisé la méthode Monte-Carlo pour simuler un grand nombre de réseaux avec les mêmes distributions et ensuite faire la moyenne de la valeur des propriétés des réseaux. Ces propriétés, tel que la conductivité et le seuil de percolation, ont été calculées pour plusieurs types de réseaux. Ceux-ci étaient constitués de CNTs de différentes courbures disposés selon plusieurs distributions de probabilité d'alignement.

Nos travaux se sont concentrés sur deux cas en particulier. Le premier cas consistait à étudier quatre types de réseaux avec un alignement fixe en fonction de la fraction volumique occupée par les CNTs. Les réseaux RC étaient constitués d'objets courbes de différentes courbures C avec un alignement aléatoire (déviations de 90°). Les réseaux AC étaient constitués d'ob-

jets courbes alignés (déviations de 10°). Les réseaux RB étaient constitués de bâtonnets de différentes longueurs L avec un alignement aléatoire. Les réseaux AB étaient constitués de bâtonnets alignés. Tel qu'établi dans la littérature, la conductivité est toujours proportionnelle à ξ et ξ_{eff} dans les réseaux AB, AC et RB. Le seuil de percolation est aussi en accord avec la littérature dans les mêmes réseaux en étant inversement proportionnel à ξ et ξ_{eff} . Les réseaux d'objets courbes alignés ont pour leur part un comportement imprévu. La courbure des objets maximisant la conductivité varie de manière non triviale selon la fraction volumique et le seuil de percolation est minimisé par des objets ayant une courbure moyenne. Nous croyons que ces résultats sont inédits.

Le deuxième cas étudié consistait à simuler un grand ensemble de combinaisons de courbures et d'alignements d'objets de réseaux pour quelques fractions volumiques fixes. Le but était d'avoir une vue plus globale de l'influence combinée de ces paramètres. Nous retirons de nos résultats que les réseaux ayant le seuil de percolation le plus bas sont ceux contenant des objets droits moyennement alignés. Des deux paramètres, c'est l'alignement qui permet de diminuer le plus efficacement le seuil de percolation. Nous reportons aussi que le comportement de la conductivité en fonction de la fraction volumique peut être catégorisé selon trois régimes : un premier sous le seuil de percolation moyen des réseaux, un deuxième légèrement au-dessus du seuil et un troisième à plus haute fraction volumique. On rappelle que les films transparents de conducteurs (TCFs) à base de CNTs idéaux nécessitent des réseaux conducteurs contenant le minimum de CNTs. Il faut donc porter attention au deuxième régime, car il décrit la conductivité électrique des réseaux près du seuil de percolation. Dans ce régime, ce sont encore les réseaux d'objets droits moyennement alignés dans le canal des électrodes qui ont la conductivité électrique la plus élevée.

Dans les deux cas étudiés, l'écart-type des conductivités électriques des réseaux est plutôt élevé lorsque la fraction volumique est proche du seuil de percolation. On peut se demander si la valeur élevée des écarts-types pourrait ne pas empêcher de mesurer expérimentalement les différences de conductivités électriques des réseaux en fonction des combinaisons de courbure et d'alignement. On peut aussi se demander si la conductivité électrique entre deux réseaux ayant la même combinaison fluctue trop pour qu'on puisse bien les distinguer de ceux avec d'autres combinaisons. Il serait important de vérifier cela en reproduisant expérimentalement les réseaux que nous avons simulés pour ensuite mesurer leur conductivité électrique.

Malgré ces résultats, l'étude de réseaux d'objets courbes reste pertinente. En effet, il est assez difficile d'obtenir des réseaux contenant des CNTs parfaitement droits. Avec des réseaux de CNTs légèrement courbés, le seuil de percolation électrique minimale et la conductivité maximale sont atteints lorsque l'alignement des CNTS est le même que dans les réseaux opti-

maux de CNTs droits. Pour avoir un réseau optimal avec des réseaux de CNTs moyennement à fortement courbés, l'alignement des réseaux doit augmenter légèrement en fonction de la courbure des CNTs.

5.2 Limites du modèle et recommandations

Comme avec la plupart des modèles numériques à haute dimensionnalité, il a été nécessaire de faire des approximations et de limiter la complexité de l'algorithme RPH. Nous exposons ici ces limites, leur(s) solution(s) possible(s) ainsi que des recommandations générales pour le futur de l'algorithme.

La géométrie de nos objets courbes n'est pas la même que celle des CNTs retrouvés dans des réseaux réels. Nos objets courbes sont constitués de trois segments mis bout à bout dont les extrémités sont plus courtes que le segment central. La courbure de l'objet se fait aussi dans le même plan. La probabilité qu'un CNT réel ressemble exactement à cela est assez faible. Ce choix de géométrie provient de plusieurs raisons. Premièrement, la courbure en forme de "C" dans un seul plan permet de créer plusieurs objets avec la même valeur de courbure. Une métrique constante permet alors de mieux comparer différents réseaux entre eux. Il est bien de noter que des simulations sommaires avec des réseaux d'objets courbes modifiés pour que les segments aux extrémités ne soient pas tous dans le même plan ont donné essentiellement les mêmes résultats que ceux avec les objets courbes non modifiés.

Le nombre de segments utilisés pour modéliser les objets est une restriction provenant des ressources computationnelles disponibles. Augmenter le nombre de segments par objet signifie un plus grand nombre de tests de contacts entre les objets. Dans l'algorithme RPH, les tests de contacts sont le goulot d'étranglement en temps de calcul. Une augmentation du nombre de segments a donc un impact direct et important sur le temps de calcul. L'augmentation du nombre de segments nécessite aussi de stocker plus d'information telle que la position du segment. Cela signifie alors une augmentation de la mémoire vive exigée pour les calculs. Avec le nombre d'objets simulés dans nos réseaux, la mémoire vive n'est un goulot d'étranglement qu'à haute fraction volumique. La mémoire vive pourrait toutefois devenir rapidement un problème si l'on tente de simuler des réseaux de plus grande dimension avec des objets à plusieurs segments.

Une solution existe pour permettre d'utiliser des objets avec plus de segments sans augmenter dramatiquement le temps de calcul. Cette solution permettrait aussi de diminuer le temps de calcul si le nombre de segments des objets reste le même. À la section 3.3, nous décrivons un système de quadrillage permettant de diminuer la quantité de tests de contacts entre

objets. Ce quadrillage est bidimensionnel et réside dans le plan xy . La solution proposée serait de rendre ce quadrillage tridimensionnel avec l'axe des z . Les dimensions des cellules de ce quadrillage sont basées sur la longueur maximale des segments des objets. Si nous augmentons le nombre de segments pour chaque objet en gardant leur longueur constante, la longueur de chaque segment diminue. Si la longueur des segments diminue, la taille des cellules diminue aussi. Le nombre moyen d'objets différents par cellule diminuera alors et le nombre de tests de contact s'en retrouve réduit. Cela a donc pour effet direct de diminuer le temps de calcul. L'inconvénient de cette solution est qu'il est nécessaire de stocker une coordonnée de plus (position en z) par segment pour l'identification de la cellule. Ce stockage de plus augmente donc la quantité de mémoire vive nécessaire aux calculs. Cette solution serait alors seulement efficace avec des réseaux à faible fraction volumique. Il se peut aussi qu'avec cette approche, une nouvelle fonction de l'algorithme devienne le goulot d'étranglement du temps de calcul. Il existe sûrement un nombre de segments par objet au-delà duquel le temps de calcul recommencerait à augmenter.

Lors du positionnement des objets, on vérifie seulement que la position centrale du segment du milieu de ceux-ci est à l'intérieur des limites du réseau. La moitié des objets ont donc la possibilité de déborder hors des limites définies du réseau. Pour limiter les effets de bord, la longueur et la largeur du réseau ont été établies comme étant dix fois supérieures à la longueur maximale des objets. L'épaisseur du réseau a été établie comme mesurant la longueur maximale des objets. Le débordement des CNTs n'est pas nécessairement quelque chose de négatif dans notre simulation. Il y a très certainement un débordement de quelques nanomètres des CNTs hors des TCFs. Si l'on veut tout de même empêcher les objets de dépasser du réseau, deux solutions s'offrent : la translation ou bien la rotation des objets jusqu'à ceux-ci soient complètement à l'intérieur du réseau. La rotation des objets nécessite plusieurs étapes et plusieurs choix arbitraires lors de son implémentation. Ces étapes supplémentaires pourraient allonger significativement le temps de calcul avec des réseaux contenant plusieurs objets. La solution de la translation est beaucoup plus simple à implanter, mais elle est limitée à des réseaux dont la longueur des objets est égale ou inférieure à l'épaisseur du réseau.

Au lieu de positionner les objets à un endroit aléatoire, il serait aussi possible de faire un dépôt par gravité. Le problème de cette approche est qu'il faut simuler les interactions objet-objet lors de la chute. Ce genre d'interactions entre CNTs est très complexe. La simulation de ceux-ci pourrait facilement être un projet entier de maîtrise ou de doctorat et elle demanderait beaucoup plus de ressources computationnelles.

Le rapport d'aspect ξ des CNTs vaut en générale entre 100 et 1000. Nos objets ont pour leur part un ξ de 50. Nous nous attendons à ce que les conclusions atteintes à partir de

nos résultats s'appliquent aussi à des réseaux d'objets ayant un ξ plus élevé. Il serait quand même intéressant de confirmer cette attente. Prenons le cas où nous voulons simuler des objets avec un ξ de 100, soit deux fois supérieures à celui des objets de nos travaux. Si l'on veut que la taille du réseau soit encore dix fois supérieure à la longueur des objets et que les réseaux simulés aient environ la même fraction volumique, il serait nécessaire de simuler des réseaux contenant quatre fois plus d'objets que précédemment. Cela engendrerait une hausse drastique des ressources computationnelles nécessaires aux simulations.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Kumar et C. Zhou, “The Race To Replace Tin-Doped Indium Oxide : Which Material Will Win?” *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, Jan. 2010. DOI : 10.1021/nn901903b
- [2] D. S. Hecht, L. Hu, et G. Irvin, “Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures”, *Advanced Materials*, vol. 23, no. 13, Avr. 2011. DOI : 10.1002/adma.201003188
- [3] S. Pacchini, K. Frigui, C. Paragua, E. Flahaut, S. Bila, P. Coquet, et D. Baillargeat, “Impact of CNT-film printed on conformal resonator on paper”, dans *Microwave Symposium (IMS), 2014 IEEE MTT-S International*, Juin 2014. DOI : 10.1109/MWSYM.2014.6848649
- [4] Sunglyul Maeng, “Single-Walled Carbon Nanotube Network Gas Sensor”, dans *Carbon Nanotubes - Growth and Applications*. Rijeka, Croatia : InTech, 2011.
- [5] M. Contreras, T. Barnes, J. van de Lagemaat, G. Rumbles, T. Coutts, C. Weeks, P. Glatkowski, I. Levitsky, et J. Peltola, “Application of single-wall carbon nanotubes as transparent electrodes in Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells”, dans *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 7-12 May 2006*, série Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (IEEE Cat. No. 06CH37747). IEEE, 2006.
- [6] Y. Zhou et R. Azumi, “Carbon nanotube based transparent conductive films : Progress, challenges, and perspectives”, *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 17, no. 1, pp. 493–516, Sep. 2016. DOI : 10.1080/14686996.2016.1214526
- [7] N. Saran, K. Parikh, D.-S. Suh, E. Muñoz, H. Kolla, et S. K. Manohar, “Fabrication and characterization of thin films of single-walled carbon nanotube bundles on flexible plastic substrates”, vol. 126, no. 14, pp. 4462–4463, 00372. DOI : 10.1021/ja037273p. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/ja037273p>
- [8] S. Yao et Y. Zhu, “Nanomaterial-enabled stretchable conductors : Strategies, materials and devices”, vol. 27, no. 9, pp. 1480–1511, 00135. DOI : 10.1002/adma.201404446. En ligne : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201404446/abstract>

- [9] T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, et T. Someya, “Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors”, vol. 8, no. 6, pp. 494–499, 00814. DOI : 10.1038/nmat2459. En ligne : <https://www.nature.com/nmat/journal/v8/n6/full/nmat2459.html>
- [10] J. L. Blackburn, T. M. Barnes, M. C. Beard, Y.-H. Kim, R. C. Tenent, T. J. McDonald, B. To, T. J. Coutts, et M. J. Heben, “Transparent conductive single-walled carbon nanotube networks with precisely tunable ratios of semiconducting and metallic nanotubes”, *ACS nano*, vol. 2, no. 6, Juin 2008. DOI : 10.1021/nn800200d
- [11] L.-P. Simoneau, J. Villeneuve, C. M. Aguirre, R. Martel, P. Desjardins, et A. Rochefort, “Influence of statistical distributions on the electrical properties of disordered and aligned carbon nanotube networks”, *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 11, Sep. 2013. DOI : 10.1063/1.4821885
- [12] S. I. White, B. A. DiDonna, M. Mu, T. C. Lubensky, et K. I. Winey, “Simulations and electrical conductivity of percolated networks of finite rods with various degrees of axial alignment”, *Physical Review B*, vol. 79, no. 2, Jan. 2009. DOI : 10.1103/PhysRevB.79.024301
- [13] C. Li, E. T. Thostenson, et T.-W. Chou, “Effect of nanotube waviness on the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites”, *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 6, Mai 2008. DOI : 10.1016/j.compscitech.2007.10.056
- [14] A. E. Eken, E. J. Tozzi, D. J. Klingenberg, et W. Bauhofer, “A simulation study on the combined effects of nanotube shape and shear flow on the electrical percolation thresholds of carbon nanotube/polymer composites”, *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 8, Avr. 2011. DOI : 10.1063/1.3573668
- [15] Persistence of Vision (TM) Raytracer.
- [16] M. Monthieux et V. L. Kuznetsov, “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?” *Carbon*, vol. 44, no. 9, Août 2006. DOI : 10.1016/j.carbon.2006.03.019
- [17] V. L. L.V. Radushkevich, “O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte”, *Zurn Fisic Chim*, no. 26, pp. 88–95, 1952.
- [18] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 43745. DOI : 10.1038/354056a0. En ligne : <https://www.nature.com/nature/>

journal/v354/n6348/abs/354056a0.html

- [19] S. Iijima et T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, *Nature*, vol. 363, no. 6430, Juin 1993. DOI : 10.1038/363603a0
- [20] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, et R. Beyers, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”, *Nature*, vol. 363, no. 6430, Juin 1993. DOI : 10.1038/363605a0
- [21] P. M. Ajayan, “Nanotubes from Carbon”, *Chemical Reviews*, vol. 99, no. 7, Juil. 1999. DOI : 10.1021/cr970102g
- [22] A. Szabó, C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono, et J. B. Nagy, “Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials”, *Materials*, vol. 3, no. 5, Mai 2010. DOI : 10.3390/ma3053092
- [23] E. T. Thostenson, Z. Ren, et T.-W. Chou, “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites : a review”, *Composites Science and Technology*, vol. 61, no. 13, Oct. 2001. DOI : 10.1016/S0266-3538(01)00094-X
- [24] J. Svensson et E. E. B. Campbell, “Schottky barriers in carbon nanotube-metal contacts”, *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 11, p. 111101. DOI : 10.1063/1.3664139. En ligne : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/110/11/10.1063/1.3664139>
- [25] N. Hamada, S.-i. Sawada, et A. Oshiyama, “New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules”, *Physical Review Letters*, vol. 68, no. 10, Mars 1992. DOI : 10.1103/PhysRevLett.68.1579
- [26] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, et C. T. White, “Are fullerene tubules metallic ?” *Physical Review Letters*, vol. 68, no. 5, Fév. 1992. DOI : 10.1103/PhysRevLett.68.631
- [27] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, “Electronic structure of chiral graphene tubules”, *Applied Physics Letters*, vol. 60, no. 18, Mai 1992. DOI : 10.1063/1.107080
- [28] V. Choudhary et A. Gupta, *Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites*, S. Yellampalli, éd. InTech, 2011. DOI : 10.5772/18423. En ligne : <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>

- [29] R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, et C. R. Bertozzi, “Synthesis, characterization, and theory of [9]-, [12]-, and [18]cycloparaphenylene : Carbon nanohoop structures”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 52, pp. 17 646–17 647. DOI : 10.1021/ja807126u. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/ja807126u>
- [30] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, et F. Wei, “Growth of half-meter long carbon nanotubes based on schulz–flory distribution”, *ACS Nano*, vol. 7, no. 7, pp. 6156–6161. DOI : 10.1021/nn401995z. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/nn401995z>
- [31] L. F. Pease, D.-H. Tsai, J. A. Fagan, B. J. Bauer, R. A. Zangmeister, M. J. Tarlov, et M. R. Zachariah, “Length distribution of single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension measured by electrospray differential mobility analysis”, *Small*, vol. 5, no. 24, pp. 2894–2901. DOI : 10.1002/smll.200900928
- [32] J. K. Streit, S. M. Bachilo, A. V. Naumov, C. Khripin, M. Zheng, et R. B. Weisman, “Measuring single-walled carbon nanotube length distributions from diffusional trajectories”, *ACS Nano*, vol. 6, no. 9, pp. 8424–8431. DOI : 10.1021/nn3032744. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/nn3032744>
- [33] T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Matoba, M. Esaka, K. Nishimura, T. Tsukada, M. Endo, et M. S. Dresselhaus, “Smallest freestanding single-walled carbon nanotube”, *Nano Letters*, vol. 3, no. 7, pp. 887–889. DOI : 10.1021/nl034080r. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/nl034080r>
- [34] X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R. O. Jones, et Y. Ando, “Smallest carbon nanotube is 3 Å in diameter”, *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 12, p. 125502. DOI : 10.1103/PhysRevLett.92.125502. En ligne : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.125502>
- [35] M. J. Biercuk, S. Ilani, C. M. Marcus, et P. L. McEuen, “Electrical transport in single-wall carbon nanotubes”, dans *Carbon Nanotubes*, série Topics in Applied Physics, A. Jorio, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, édés. Springer Berlin Heidelberg, no. 111, pp. 455–493. En ligne : http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-72865-8_15
- [36] N. Arjmandi, P. Sasanpour, et B. Rashidian, “CVD synthesis of small-diameter single-walled carbon nanotubes on silicon”, *Scientia Iranica. Transaction D, Computer*

- Science & Engineering, Electrical*, vol. 16, no. 1, pp. 61–64. En ligne : <http://search.proquest.com/docview/637099413/abstract/7CC17546EA97496CPQ/1>
- [37] C.-H. Kiang, “Growth of large-diameter single-walled carbon nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, no. 11, pp. 2454–2456. DOI : 10.1021/jp991451c. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/jp991451c>
- [38] C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, et C. M. Lieber, “Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 10, pp. 2429–2433. DOI : 10.1021/jp0142278. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/jp0142278>
- [39] J. Lee, I. Y. Stein, M. E. Devoe, D. J. Lewis, N. Lachman, S. S. Kessler, S. T. Buschhorn, et B. L. Wardle, “Impact of carbon nanotube length on electron transport in aligned carbon nanotube networks”, *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 5, Fév. 2015. DOI : 10.1063/1.4907608
- [40] H.-S. P. Wong et D. Akinwande, *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*. Cambridge University Press.
- [41] K. E. Jasim, “Quantum dots solar cells”. DOI : 10.5772/59159. En ligne : <http://www.intechopen.com/books/solar-cells-new-approaches-and-reviews/quantum-dots-solar-cells>
- [42] A. Rochefort, D. R. Salahub, et P. Avouris, “Effects of finite length on the electronic structure of carbon nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 4, pp. 641–646. DOI : 10.1021/jp983725m. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/jp983725m>
- [43] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press. En ligne : <http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CB09780511805776>
- [44] S. Li, Z. Yu, C. Rutherglen, et P. J. Burke, “Electrical Properties of 0.4 cm Long Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Nano Letters*, vol. 4, no. 10, Oct. 2004. DOI : 10.1021/nl048687z
- [45] J.-Y. Park, S. Rosenblatt, Y. Yaish, V. Sazonova, H. Üstünel, S. Braig, T. A. Arias, P. W. Brouwer, et P. L. McEuen, “Electron-phonon scattering in metallic single-walled carbon nanotubes”, *Nano Letters*, vol. 4, no. 3, pp. 517–520. DOI : 10.1021/nl035258c. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/nl035258c>

- [46] G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Engelhardt, et W. Steinhögl, “Electrical characterization of copper interconnects with end-of-roadmap feature sizes”, *Solid-State Electronics*, vol. 47, no. 7, pp. 1233–1236. DOI : 10.1016/S0038-1101(03)00042-X. En ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003811010300042X>
- [47] T. Dürkop, S. A. Getty, E. Cobas, et M. S. Fuhrer, “Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes”, *Nano Letters*, vol. 4, no. 1, pp. 35–39. DOI : 10.1021/nl034841q. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/nl034841q>
- [48] D. M. Caughey et R. E. Thomas, “Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field”, *Proceedings of the IEEE*, vol. 55, no. 12, pp. 2192–2193. DOI : 10.1109/PROC.1967.6123
- [49] P. Norton, T. Braggins, et H. Levinstein, “Impurity and lattice scattering parameters as determined from hall and mobility analysis in n-type silicon”, *Physical Review B*, vol. 8, no. 12, pp. 5632–5653. DOI : 10.1103/PhysRevB.8.5632. En ligne : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.8.5632>
- [50] S. Yasuda, D. N. Futaba, M. Yumura, S. Iijima, et K. Hata, “Diagnostics and growth control of single-walled carbon nanotube forests using a telecentric optical system for in situ height monitoring”, vol. 93, no. 14, p. 143115, 00037. DOI : 10.1063/1.2987480. En ligne : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2987480>
- [51] N. Matsumoto, A. Oshima, S. Sakurai, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata, et D. N. Futaba, “The application of gas dwell time control for rapid single wall carbon nanotube forest synthesis to acetylene feedstock”, vol. 5, no. 3, pp. 1200–1210, 00004. DOI : 10.3390/nano5031200. En ligne : <http://www.mdpi.com/2079-4991/5/3/1200>
- [52] Z. Gao, X. Zhang, K. Zhang, et M. M. F. Yuen, “Growth of vertically aligned carbon nanotube arrays on al substrates through controlled diffusion of catalyst”, vol. 119, no. 27, pp. 15 636–15 642, 00003. DOI : 10.1021/acs.jpcc.5b01564. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01564>
- [53] J.-J. Kim, B.-J. Lee, S.-H. Lee, et G.-H. Jeong, “Size engineering of metal nanoparticles to diameter-specified growth of single-walled carbon nanotubes with horizontal alignment on quartz”, vol. 23, no. 10, p. 105607, 00020. DOI : 10.1088/0957-4484/23/10/105607. En ligne : <http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=10/a=105607>

- [54] G.-H. Jeong, S. Suzuki, Y. Kobayashi, A. Yamazaki, H. Yoshimura, et Y. Homma, “Size control of catalytic nanoparticles by thermal treatment and its application to diameter control of single-walled carbon nanotubes”, vol. 90, no. 4, p. 043108, 00058. DOI : 10.1063/1.2433024. En ligne : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2433024>
- [55] M. He, H. Jiang, B. Liu, P. V. Fedotov, A. I. Chernov, E. D. Obraztsova, F. Cavalca, J. B. Wagner, T. W. Hansen, I. V. Anoshkin, E. A. Obraztsova, A. V. Belkin, E. Sairanen, A. G. Nasibulin, J. Lehtonen, et E. I. Kauppinen, “Chiral-selective growth of single-walled carbon nanotubes on lattice-mismatched epitaxial cobalt nanoparticles”, *Scientific Reports*, vol. 3, p. 1460. DOI : 10.1038/srep01460. En ligne : <http://www.nature.com/srep/2013/130315/srep01460/full/srep01460.html>
- [56] F. Yang, X. Wang, D. Zhang, K. Qi, J. Yang, Z. Xu, M. Li, X. Zhao, X. Bai, et Y. Li, “Growing zigzag (16,0) carbon nanotubes with structure-defined catalysts”, vol. 137, no. 27, pp. 8688–8691, 00035. DOI : 10.1021/jacs.5b04403. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b04403>
- [57] T. Ohashi, H. Iwama, et T. Shima, “Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes with metallic chirality through faceted FePt-au catalysts”, vol. 119, no. 8, p. 084303, 00003. DOI : 10.1063/1.4942361. En ligne : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4942361>
- [58] Y. Zhang et L. Zheng, “Towards chirality-pure carbon nanotubes”, vol. 2, no. 10, pp. 1919–1929, 00050. DOI : 10.1039/C0NR00222D. En ligne : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/nr/c0nr00222d>
- [59] P. Wilhite, A. A. Vyas, J. Tan, J. Tan, T. Yamada, P. Wang, J. Park, et C. Y. Yang, “Metal–nanocarbon contacts”, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 29, no. 5, p. 054006. DOI : 10.1088/0268-1242/29/5/054006. En ligne : <http://stacks.iop.org/0268-1242/29/i=5/a=054006>
- [60] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, et P. Avouris, “Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors”, *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 17, pp. 2447–2449. DOI : 10.1063/1.122477. En ligne : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/73/17/10.1063/1.122477>
- [61] A. Bezryadin, A. R. M. Verschueren, S. J. Tans, et C. Dekker, “Multiprobe transport experiments on individual single-wall carbon nanotubes”, *Physical Review Letters*,

- vol. 80, no. 18, pp. 4036–4039. DOI : 10.1103/PhysRevLett.80.4036. En ligne : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.4036>
- [62] L. An, X. Yang, et C. Chang, “On contact resistance of carbon nanotubes”, *International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology*. DOI : 10.11159/ijtan.2013.004. En ligne : <http://ijtan.avestia.com/2013/004.html>
- [63] Microphase Co., Ltd. (2017) CNT is growing vertically like forests. En ligne : http://www.microphase.jp/e/e_data0101.html
- [64] E. Joselevich et C. M. Lieber, “Vectorial growth of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes”, *Nano Letters*, vol. 2, no. 10, pp. 1137–1141. DOI : 10.1021/nl025642u. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/nl025642u>
- [65] M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell, et D. Hash, “Carbon nanotube growth by PECVD : a review”, *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 12, no. 2, 2003. DOI : 10.1088/0963-0252/12/2/312
- [66] S. Huang, X. Cai, C. Du, et J. Liu, “Oriented long single walled carbon nanotubes on substrates from floating catalysts”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 48, pp. 13 251–13 254. DOI : 10.1021/jp0364708. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/jp0364708>
- [67] C. Kocabas, S.-H. Hur, A. Gaur, M. Meitl, M. Shim, et J. Rogers, “Guided Growth of Large-Scale, Horizontally Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Use in Thin-Film Transistors”, *Small*, vol. 1, no. 11, Nov. 2005. DOI : 10.1002/sml1.200500120
- [68] S. Han, X. Liu, et C. Zhou, “Template-Free Directional Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on a- and r-Plane Sapphire”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 15, Avr. 2005. DOI : 10.1021/ja042544x
- [69] S.-H. Hur, O. O. Park, et J. A. Rogers, “Extreme bendability of single-walled carbon nanotube networks transferred from high-temperature growth substrates to plastic and their use in thin-film transistors”, *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 24, p. 243502. DOI : 10.1063/1.1947380. En ligne : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/86/24/10.1063/1.1947380>
- [70] S. J. Kang, C. Kocabas, H.-S. Kim, Q. Cao, M. A. Meitl, D.-Y. Khang, et J. A. Rogers, “Printed multilayer superstructures of aligned single-walled carbon nanotubes

- for electronic applications”, *Nano Letters*, vol. 7, no. 11, pp. 3343–3348. DOI : 10.1021/nl071596s. En ligne : <http://dx.doi.org/10.1021/nl071596s>
- [71] M. Zhang et R. Baughman, “Assembly of carbon nanotube sheets”. DOI : 10.5772/17352. En ligne : <http://www.intechopen.com/books/electronic-properties-of-carbon-nanotubes/assembly-of-carbon-nanotube-sheets>
- [72] M. M. A. Rafique et J. Iqbal, “Production of Carbon Nanotubes by Different Routes-A Review”, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, vol. 01, no. 02, 2011. DOI : 10.4236/jeas.2011.12004
- [73] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, et R. E. Smalley, “Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization”, *Chemical Physics Letters*, vol. 243, no. 1–2, Sep. 1995. DOI : 10.1016/0009-2614(95)00825-0
- [74] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, et A. G. Rinzler, “Transparent, conductive carbon nanotube films”, *Science (New York, N.Y.)*, vol. 305, no. 5688, pp. 1273–1276. DOI : 10.1126/science.1101243
- [75] Y. Zhou, L. Hu, et G. Grüner, “A method of printing carbon nanotube thin films”, *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 12, p. 123109. DOI : 10.1063/1.2187945. En ligne : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/88/12/10.1063/1.2187945>
- [76] X. Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, et K. Matsushige, “Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field”, *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 23, pp. 3714–3716. DOI : 10.1063/1.1377627. En ligne : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/78/23/10.1063/1.1377627>
- [77] D. A. Walters, M. J. Casavant, X. C. Qin, C. B. Huffman, P. J. Boul, L. M. Ericson, E. H. Haroz, M. J. O’Connell, K. Smith, D. T. Colbert, et R. E. Smalley, “In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes”, *Chemical Physics Letters*, vol. 338, no. 1, pp. 14–20. DOI : 10.1016/S0009-2614(01)00072-0. En ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261401000720>
- [78] K. M. Seemann, J. Ebbecke, et A. Wixforth, “Alignment of carbon nanotubes on pre-structured silicon by surface acoustic waves”, *Nanotechnology*, vol. 17,

- no. 17, p. 4529. DOI : 10.1088/0957-4484/17/17/040. En ligne : <http://stacks.iop.org/0957-4484/17/i=17/a=040>
- [79] M. S. Fuhrer, J. Nygård, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, A. Zettl, et P. L. McEuen, “Crossed Nanotube Junctions”, *Science*, vol. 288, no. 5465, Avr. 2000. DOI : 10.1126/science.288.5465.494
- [80] P. R. Bandaru, “Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, no. 4-1, Avr. 2007. DOI : 10.1166/jnn.2007.307
- [81] C. Papadopoulos, A. J. Yin, et J. M. Xu, “Temperature-dependent studies of y-junction carbon nanotube electronic transport”, *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 10, pp. 1769–1771. DOI : 10.1063/1.1787592. En ligne : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/85/10/10.1063/1.1787592>
- [82] A. Buldum et J. P. Lu, “Contact resistance between carbon nanotubes”, *Physical Review B*, vol. 63, no. 16, Avr. 2001. DOI : 10.1103/PhysRevB.63.161403
- [83] S. Shenogin, J. Lee, A. A. Voevodin, et A. K. Roy, “The effect of molecular mobility on electronic transport in carbon nanotube-polymer composites and networks”, *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 23, p. 233704. DOI : 10.1063/1.4904759. En ligne : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/116/23/10.1063/1.4904759>
- [84] S. Kirkpatrick, “Percolation and Conduction”, *Reviews of Modern Physics*, vol. 45, no. 4, Oct. 1973. DOI : 10.1103/RevModPhys.45.574
- [85] G. E. Pike et C. H. Seager, “Percolation and conductivity : A computer study. I”, *Physical Review B*, vol. 10, no. 4, Août 1974. DOI : 10.1103/PhysRevB.10.1421
- [86] D. Stauffer, “Scaling theory of percolation clusters”, *Physics Reports*, vol. 54, Juil. 1979. DOI : 10.1016/0370-1573(79)90060-7
- [87] I. Balberg, N. Binenbaum, et N. Wagner, “Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System”, *Physical Review Letters*, vol. 52, no. 17, Avr. 1984. DOI : 10.1103/PhysRevLett.52.1465
- [88] Y. B. Yi, L. Berhan, et A. M. Sastry, “Statistical geometry of random fibrous networks, revisited : Waviness, dimensionality, and percolation”, *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 3, Août 2004. DOI : 10.1063/1.1763240

- [89] F. Dalmas, R. Dendievel, L. Chazeau, J.-Y. Cavaillé, et C. Gauthier, “Carbon nanotube-filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled fibrous networks”, *Acta Materialia*, vol. 54, no. 11, Juin 2006. DOI : 10.1016/j.actamat.2006.02.028
- [90] M. D. Rintoul et S. Torquato, “Precise determination of the critical threshold and exponents in a three-dimensional continuum percolation model”, *Journal of Physics A : Mathematical and General*, vol. 30, no. 16, p. L585, 1997, 00111. DOI : 10.1088/0305-4470/30/16/005
- [91] W. Bauhofer et J. Z. Kovacs, “A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites”, *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 10, Août 2009. DOI : 10.1016/j.compscitech.2008.06.018
- [92] L.-P. Simoneau, J. Villeneuve, et A. Rochefort, “Electron percolation in realistic models of carbon nanotube networks”, *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 12, Sep. 2015. DOI : 10.1063/1.4931676
- [93] L. Berhan et A. M. Sastry, “Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. I. Soft-core versus hard-core models”, *Physical Review E*, vol. 75, no. 4, Avr. 2007. DOI : 10.1103/PhysRevE.75.041120
- [94] S. I. White, R. M. Mutiso, P. M. Vora, D. Jahnke, S. Hsu, J. M. Kikkawa, J. Li, J. E. Fischer, et K. I. Winey, “Electrical Percolation Behavior in Silver Nanowire–Polystyrene Composites : Simulation and Experiment”, *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no. 16, Août 2010. DOI : 10.1002/adfm.201000451
- [95] Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, et H. Kataura, “Highly Stabilized Conductivity of Metallic Single Wall Carbon Nanotube Thin Films”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 10, pp. 3591–3596, Mars 2008. DOI : 10.1021/jp077709d
- [96] F. Du, J. E. Fischer, et K. I. Winey, “Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites”, *Physical Review B*, vol. 72, no. 12, Sep. 2005. DOI : 10.1103/PhysRevB.72.121404
- [97] E. S. Choi, J. S. Brooks, D. L. Eaton, M. S. Al-Haik, M. Y. Hussaini, H. Garmestani, D. Li, et K. Dahmen, “Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing”, *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 9, Nov. 2003. DOI : 10.1063/1.1616638

- [98] H. M. Ma et X. L. Gao, “A three-dimensional Monte Carlo model for electrically conductive polymer matrix composites filled with curved fibers”, *Polymer*, vol. 49, no. 19, Sep. 2008. DOI : 10.1016/j.polymer.2008.07.034
- [99] R. M. Mutiso, M. C. Sherrott, J. Li, et K. I. Winey, “Simulations and generalized model of the effect of filler size dispersity on electrical percolation in rod networks”, *Physical Review B*, vol. 86, no. 21, Déc. 2012. DOI : 10.1103/PhysRevB.86.214306
- [100] W. S. Bao, S. A. Meguid, Z. H. Zhu, et M. J. Meguid, “Modeling electrical conductivities of nanocomposites with aligned carbon nanotubes”, *Nanotechnology*, vol. 22, no. 48, 2011. DOI : 10.1088/0957-4484/22/48/485704
- [101] S. Gong, Z. H. Zhu, et S. A. Meguid, “Anisotropic electrical conductivity of polymer composites with aligned carbon nanotubes”, *Polymer*, vol. 56, Jan. 2015. DOI : 10.1016/j.polymer.2014.11.038
- [102] C. M. Aguirre-Carmona, “Carbon nanotube networks for thin film electronic applications”, thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Déc. 2007.
- [103] L.-P. Simoneau, “Percolation dans des réseaux réalistes de nanostructures de carbone”, thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Août 2015.
- [104] C. Ericson, *Real-Time Collision Detection*, HAR/CDR edition éd. Amsterdam ; Boston : CRC Press, Déc. 2004.
- [105] S. Balay, S. Abhyankar, M. F. Adams, J. Brown, P. Brune, K. Buschelman, L. Dalcin, V. Eijkhout, W. D. Gropp, D. Kaushik, M. G. Knepley, L. C. McInnes, K. Rupp, B. F. Smith, S. Zampini, H. Zhang, et H. Zhang, “PETSc Web page”, <http://www.mcs.anl.gov/petsc>, 2016. En ligne : <http://www.mcs.anl.gov/petsc>
- [106] Y.-G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, et S. G. Louie, “Structural deformation and intertube conductance of crossed carbon nanotube junctions”, vol. 86, no. 4, pp. 688–691, 00117. DOI : 10.1103/PhysRevLett.86.688. En ligne : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.86.688>
- [107] J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, et W. Bauhofer, “Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites”, *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 5, Avr. 2007. DOI : 10.1016/j.compscitech.2006.02.037

ANNEXE A

Nous présentons ici quelques exemples visuels des réseaux simulés. Toutes les figures ont été créées à l'aide du logiciel POV-Ray [15]. À moins d'avis contraire, ces réseaux ont les mêmes paramètres que ceux définis à la section 4.1. Les prismes jaunes représentent les électrodes, le prisme gris représente la base du réseau et les objets bleus représentent les CNTs. Toutes les figures de l'annexe présentent des réseaux alignés avec une déviation de 45° contenant des objets courbes avec $C^{-1} = 85$. La figure A.1 représente un réseau dont la taille des objets est exagérée pour mieux les distinguer. Leur longueur totale et leur rayon ont été augmenté à 200 nm et 3 nm respectivement. Les figures A.2 à A.5 représentent des réseaux de différents volumes fractionnels (ϕ). Ceux-ci sont respectivement 0.005, 0.015, 0.035 et 0.05.

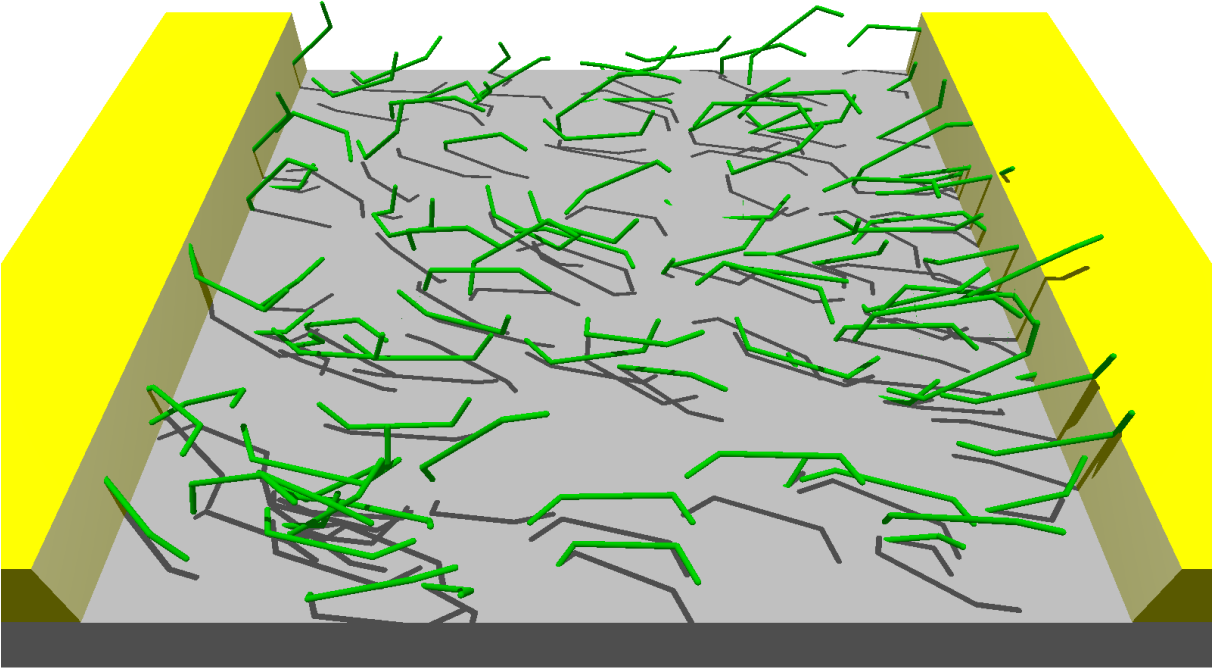


Figure A.1 Réseau aléatoire de dimension $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}$. Contient 100 objets courbes avec $C^{-1} = 85$. Ceux-ci ont une longueur totale de 200 nm et un rayon de 3 nm.

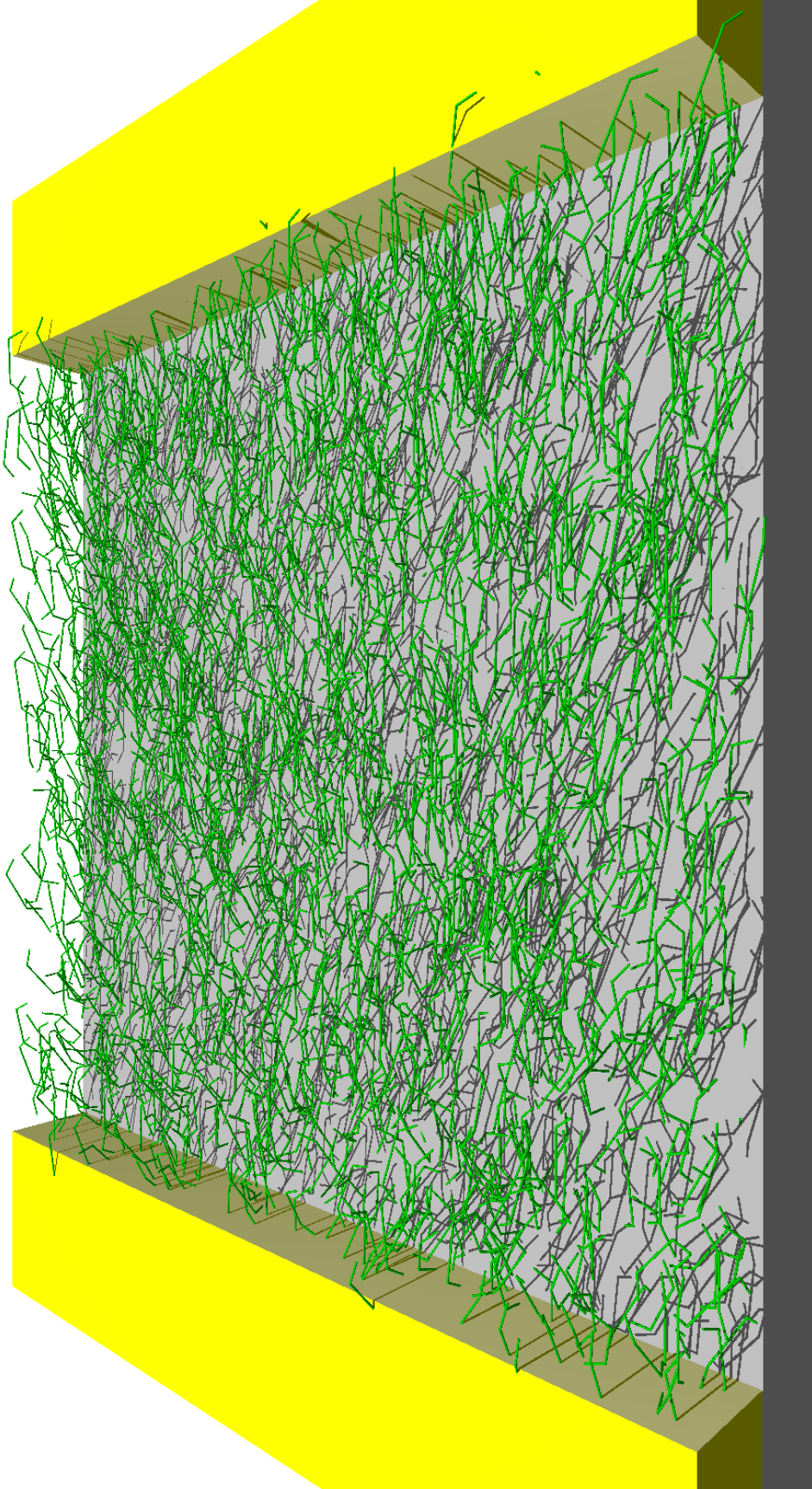


Figure A.2 Réseau aligné (déviatiion de 45°) de dimension $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}$ avec $\phi = 0.005$. Contient des objets courbes avec $C^{-1} = 85$. Ceux-ci ont une longueur totale de 100 nm et un rayon de 1 nm.

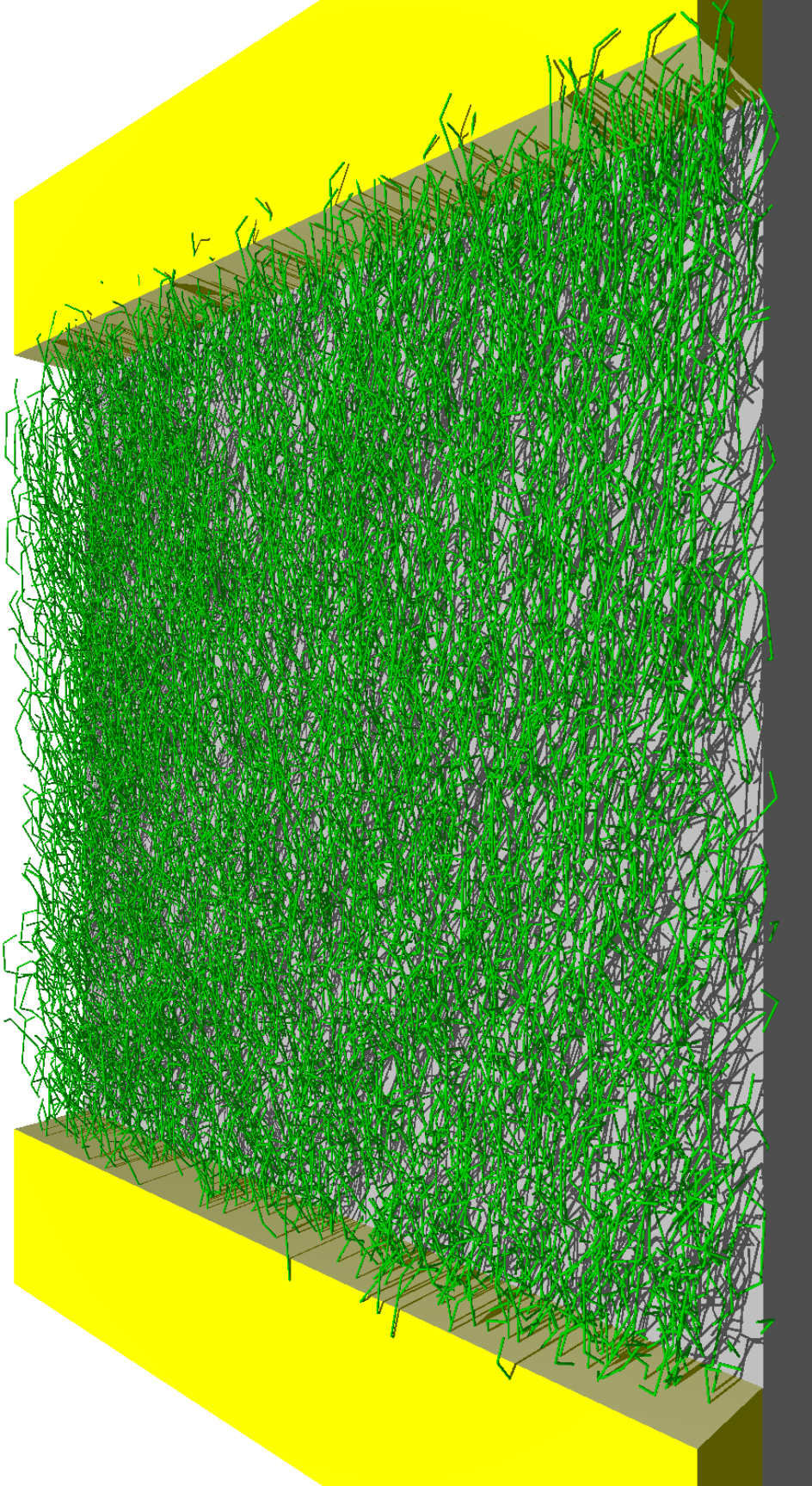


Figure A.3 Réseau aligné (déviation de 45°) de dimension $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}$ avec $\phi = 0.015$. Contient des objets courbes avec $C^{-1} = 85$. Ceux-ci ont une longueur totale de 100 nm et un rayon de 1 nm.

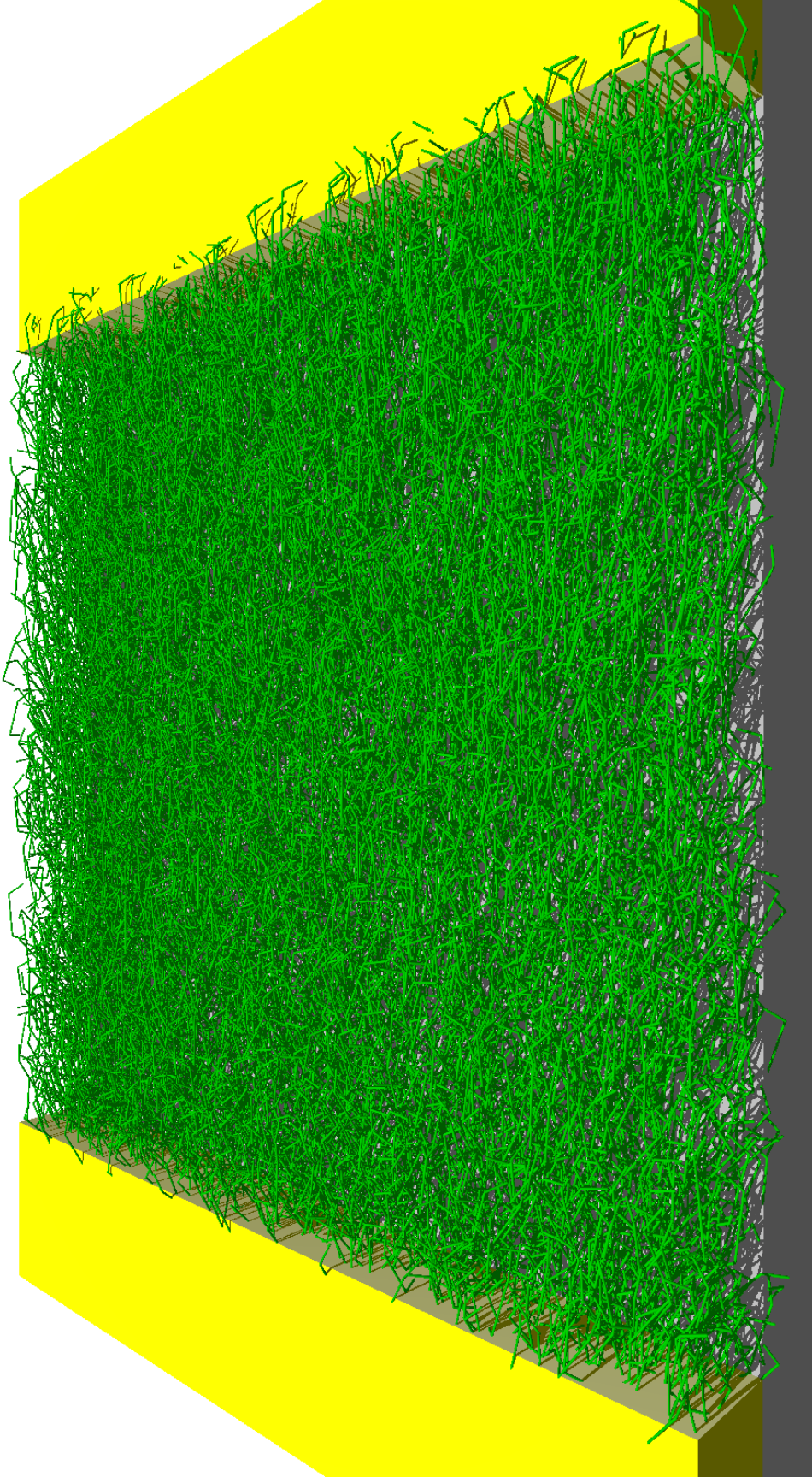


Figure A.4 Réseau aligné (déviation de 45°) de dimension $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}$ avec $\phi = 0.035$. Contient des objets courbes avec $C^{-1} = 85$. Ceux-ci ont une longueur totale de 100 nm et un rayon de 1 nm.

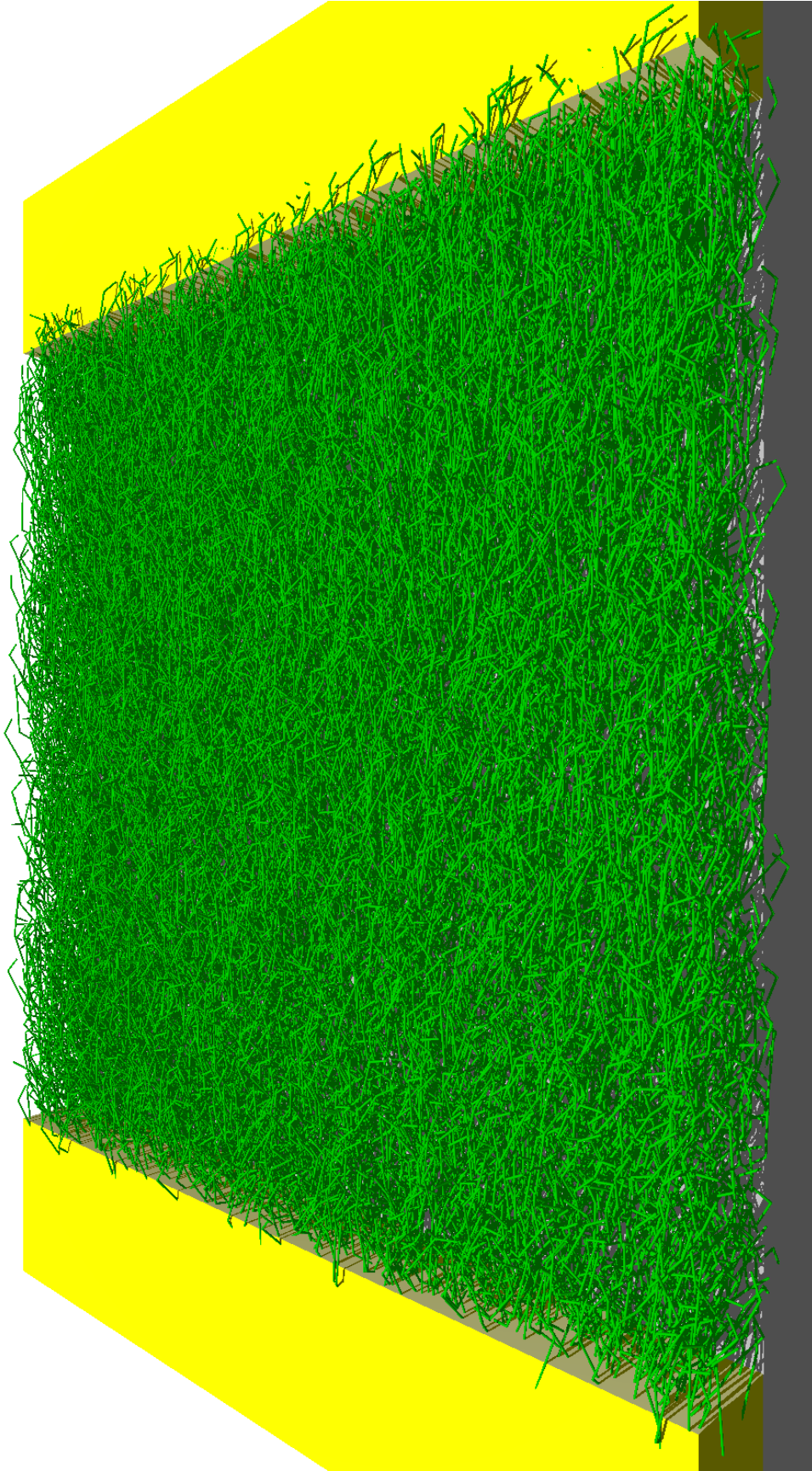


Figure A.5 Réseau aligné (déviation de 45°) de dimension $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}$ avec $\phi = 0.05$. Contient des objets courbes avec $C^{-1} = 85$. Ceux-ci ont une longueur totale de 100 nm et un rayon de 1 nm.